

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

Mejora de la capacidad de oseointegración de
muestras de titanio poroso para aplicaciones
biomédicas

Autor: Elena Quesada Ortega

Tutores: Yadir Torres Hernández

Cristina Domínguez Trujillo

**Dep. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y
del Transporte**

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016



Trabajo Fin de Grado
Ingeniería de Tecnologías Industriales

Mejora de la capacidad de oseointegración de muestras de titanio poroso para aplicaciones biomédicas

Autor:

Elena Quesada Ortega

Tutores:

Yadir Torres Hernández

Cristina Domínguez Trujillo

Dep. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016

Trabajo Fin de Grado:

Mejora de la capacidad de oseointegración de muestras de titanio poroso para aplicaciones biomédicas

Autor: Elena Quesada Ortega
Tutores: Yadir Torres Hernández
Cristina Domínguez Trujillo

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal

*A Pepe, Úrsula y Mati,
los mejores abuelos
que alguien pueda desear.*

A mis padres y mis hermanas,
por estar siempre ahí.

Agradecimientos

El trabajo fin de grado no sólo es fruto del esfuerzo personal del autor, sino que necesita de la ayuda de muchas personas, tanto en lo profesional como en lo personal. Con estas líneas quisiera mostrar mi agradecimiento a todas ellas.

A Yadir y Cristina, por su gran labor tutora, ya que gracias al conocimiento que me han transmitido he sido capaz de realizar este trabajo fin de grado. Del mismo modo, destacar el trato cercano que he recibido por su parte desde el principio, consiguiendo de este modo que todo el tiempo que ha durado esta investigación se haya afrontado con el mejor ánimo posible.

A Mercedes, Jesús y Miguel, los técnicos de laboratorio, tanto por su profesionalidad como su incansable labor docente. Sin ellos parte de este trabajo no habría podido realizarse de la manera idónea.

Al profesor José Antonio, a mis compañeros José Manuel y Paloma, así como todo el grupo de investigación. Gracias a su ayuda el proyecto sigue a delante, siendo posible llevar a cabo los objetivos marcados.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación de España, a través de su apoyo financiero mediante esta subvención: MAT2010-20855. Del mismo modo, a la Junta de Andalucía a través de la subvención No. P12-Rep-1401, la cual fue financiada en parte por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional.

A mis padres, Paqui y Cristóbal, por saber transmitirme el valor del esfuerzo, del trabajo y de la perseverancia, así como por todo su apoyo incondicional a lo largo de toda mi vida y concretamente durante el desarrollo de este trabajo fin de grado.

A mis amigos, a los que me acompañan en todo momento y escuchan mis preocupaciones y sobre todo a aquellos que han sabido alentarme incluso en los momentos que más oscuro se ha visto el camino durante este curso.

Elena Quesada Ortega

Sevilla, 2016

Resumen

El titanio c.p. y la aleación Ti6Al4V son considerados los mejores biomateriales metálicos para reemplazar el tejido óseo cortical. Sin embargo, existen riesgos de fallo asociados en su mayoría a las diferencias de rigidez entre el implante y el hueso, que desencadenan finalmente la reabsorción de éste último, así como a problemas en la intercara con el hueso, dando lugar a una oseointegración deficiente. La fabricación de implantes porosos es una alternativa para solventar el fenómeno de apantallamiento de tensiones. Por su parte, la modificación y control de la rugosidad de la matriz porosa mejora la capacidad de oseointegración de los implantes.

Los estudios de este trabajo se centran en las distintas técnicas de modificación superficial, tanto las características de los procedimientos como sus avances más relevantes. Asimismo, se profundiza a cerca de la fabricación de discos de titanio poroso mediante la técnica de espaciadores (50 %vol. NH_4HCO_3 , tamaños: 100-200, 250-355, 355-500 μm) y su posterior preparación para una caracterización adecuada. En dicha caracterización se hace uso del método de Arquímedes, análisis de imagen y ensayos de compresión. Finalmente, se analizan los efectos producidos por el ataque químico realizado con HF y un inhibidor orgánico sobre estos sustratos.

Uno de los objetivos de este trabajo se enmarca en la determinación de correlaciones entre los parámetros de proceso (tiempos de ataque), la rugosidad de la superficie y la pérdida de masa asociada al ataque. Por otro lado, en la evaluación del equilibrio de rigidez y resistencia de los sustratos de titanio poroso fabricados cuyo resultado indica unas características acordes al tejido óseo. Por su parte, la rugosidad evaluada por SEM y confocal láser permitió constatar valores y patrones de rugosidad (escala micro y nanométrica) tanto en la superficie del disco como en el interior de los poros que permiten esperar una mejor oseointegración de los implantes. Finalmente, se propone la mejor combinación de sustrato poroso y condiciones de modificación superficial.

Palabras clave: Biomateriales, Implantes, Modificación superficial, Titanio, Oseointegración, Ataque químico

Abstract

The Titanium c.p. and the alloy Ti6Al4V are considered the best metallic biomaterials to replace cortical bone tissue. However, there are risks of failure on bone implants, most of them are associated with disparities in stiffness between bone and implant, which finally produce bone reabsorption, as well as bone-implant interface problems, involving poor osseointegration. Manufacturing of porous titanium samples is an useful solution for stress shielding. Meanwhile, surface modification and roughness control will improve implants osseointegration capability.

In this work, different surface modification techniques are studied, in both process characteristics and their most relevant advances. Furthermore, manufacturing of porous titanium discs by the technique of spacers (50 %vol. NH_4HCO_3 , sizes: 100-200, 250-355, 355-500 μm) is deepened. Substrates further characterisation is based on Archimedes' Principle, image analysis and compression test. Finally, the effects of chemical etching, using HF and organic inhibitor, are analysed.

One of the objectives of this work consist on determining correlations between process parameters (attack time), the surface roughness and mass loss associated with the attack. The manufactured porous titanium substrates have a stiffness and mechanical resistance in accordance with the bone properties. For its part, the roughness evaluated by SEM and confocal laser helped to confirm values and patterns of roughness (micro and nanometer scale) in both the disk surface and inside the pores that allow hope for a better implants osseointegratio. Finally, it is proposed the best combination of porous substrate and surface modification conditions.

Keywords: Biomaterials, Implants, Surface modification, Titanium, Osseointegration, Chemical etching

Agradecimientos	VII
Resumen.....	IX
Abstract.....	XI
Índice	XIII
Índice de Tablas.....	XV
Índice de Figuras.....	XVII
1 Introducción.....	1
2 Objetivos.....	5
3 Estado del Arte sobre las Técnicas de Manipulación de la Rugosidad y la Textura de la Superficie del Implante.....	7
3.1. <i>Métodos mecánicos</i>	9
3.1.1 Pulido.....	9
3.1.2 Molienda (<i>grinding</i>)	10
3.1.3 Granallado o arenado.....	10
3.1.4 Granallado con agua a alta presión	11
3.1.5 Síntesis por irradiación dirigida	12
3.2. <i>Métodos litográficos</i>	12
3.2.1 Fotolitografía	13
3.2.2 Litografía de escritura directa mediante láser.....	13
3.2.3 Litografía por haz de electrones.....	14
3.2.4 Litografía blanda.....	15
3.2.5 Litografía coloidal	15
3.3. <i>Métodos físicos</i>	15
3.3.1 Depósito de películas delgadas mediante vaporización.....	16
3.3.2 Depósito de partículas delgadas por evaporación física	16
3.3.3 Implantación iónica.....	18
3.3.4 Descarga de plasma incandescente.....	18
3.4. <i>Métodos electroquímicos</i>	19
3.4.1 Anodizado convencional.....	20
3.4.2 Oxidación por chispa anódica	20
3.4.3 Electroforesis	21
3.4.4 Deposición catódica electroquímica	21
3.5. <i>Métodos químicos</i>	22
3.5.1 Deposiciones de sol-gel	22
3.5.2 Deposiciones mediante vaporización química	23
3.5.3 Métodos bioquímicos.....	24
3.5.4 Tratamientos mediante ataque químico	25
4 Materiales y Procedimiento Experimental.....	29
4.1 <i>Materiales</i>	29
4.1.1 Polvos de titanio.....	29
A. Morfología y microestructura.....	30
B. Granulometría de los polvos de Ti c.p.	31
4.1.2 Polvos de bicarbonato de amonio.....	31

A.	Morfología de los polvos en estado de recepción	31
B.	Tamizado.....	32
C.	Morfología de los distintos rangos de NH_4HCO_3	33
D.	Granulometría de los polvos de bicarbonato de amonio tamizados.	33
4.1.3	Reactivos químicos para el ataque.....	34
4.2	<i>Procedimientos experimentales</i>	35
4.2.1	Fabricación y caracterización de los substratos de Ti c.p. porosos	35
A.	Preparación de la mezcla del Titanio c.p. y el espaciador	35
B.	Proceso de compactación de la mezcla	37
C.	Eliminación del espaciador	40
D.	Sinterización de los compactos.....	40
E.	Caracterización del substrato de Titanio poroso	41
4.2.2	Modificación y caracterización de la topografía de la superficie de los discos de titanio porosos.	51
A.	Protocolo de modificación superficial mediante ataque químico	51
B.	Caracterización de la superficie atacada químicamente.....	52
5	Resultados y Discusiones	53
5.1.	<i>Fabricación y caracterización de substratos de Ti c.p. porosos</i>	53
5.1.1	Propiedades físicas	53
5.1.2	Caracterización de la porosidad.....	56
5.1.3	Comportamiento mecánico	64
5.1.4	Rugosidad de la superficie externa de titanio y del interior de los poros	65
5.2.	<i>Modificación superficial mediante ataque químico</i>	70
5.2.1	Macrofotografías de las superficies.....	70
5.2.2	Pérdida de masa para las diferentes condiciones de ataque.....	71
5.2.3	Rugosidad de la superficie y el interior de los poros	72
C.	Influencia del tamaño de poro para un mismo tiempo de poro	78
6	Conclusiones	83
7	Trabajos Futuros	85
	Referencias	87
	Anexos	99

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Comparativa entre los distintos métodos de impresión directa litográfica por láser [57].....	14
Tabla 2.- Objetivo perseguido según el ion utilizado en el proceso de implantación iónica.	18
Tabla 3.- Composición en tanto por ciento en peso (%p/p) de los elementos presentes en los polvos de titanio.	29
Tabla 4.- Composición química (% en peso) de los cuatro grados de Ti c.p. existentes para las aplicaciones biomédicas.	29
Tabla 5.- Propiedades mecánicas exigidas a los diferentes grados de Ti c.p. para aplicaciones biomédicas.	30
Tabla 6.- Propiedades del bicarbonato de amonio.....	31
Tabla 7.- Proporciones de los diferentes rangos de tamaño en 100 g de polvo de bicarbonato en estado de recepción.....	33
Tabla 8.- Estudio de la granulometría de los polvos de bicarbonato de amonio	34
Tabla 9.- Parámetros para compactación de polvos.	39
Tabla 10.- Parámetros técnicos utilizados en el microscopio Sensofar S neox.....	51
Tabla 11.- Altura y diámetro medio para cada tamaño de poro antes y después de sinterizar y valores de las contracciones de diámetro, altura y volumen para cada tamaño de poro.	54
Tabla 12.- Diferencia de la variación de densidad entre los diferentes métodos de obtención.	55
Tabla 13.- Aumento de la densidad de los sustratos respecto a la esperada según el tamaño de poro	56
Tabla 14.- Diferencia relativa entre procesos de medida de porosidad.....	57
Tabla 15.- Porosidad total e interconectada de los sustratos tras cada etapa de fabricación según el tamaño de poro. Sinterización mediante medidas geométricas y desbaste mediante el método de Arquímedes.	57
Tabla 16.- Parámetros obtenidos a partir de análisis de imagen para cada tamaño de poro.	59
Tabla 17.- Comparación de los datos obtenidos mediante análisis de imagen distinguiendo y sin distinguir las distintas poblaciones de poros para tamaño de poro 100-200 μm	62
Tabla 18.- Comparación de los datos obtenidos mediante análisis de imagen distinguiendo y sin distinguir las distintas poblaciones de poros para tamaño de poro 250-355 μm	62
Tabla 19.- Comparación de los datos obtenidos mediante análisis de imagen distinguiendo y sin distinguir las distintas poblaciones de poros para tamaño de poro 355-500 μm	62
Tabla 20.- Parámetros mecánicos característicos según el tamaño de poro de los sustratos y del hueso [160]	64
Tabla 21.- Parámetros correspondientes a la rugosidad de la superficie plana y los poros para cada tamaño de poro 20x.....	67
Tabla 22.- Macrofotografías de los sustratos con diferentes porosidades y tiempos de ataque.....	70
Tabla 23.- Comparación entre la porosidad de las muestras y su pérdida de masa.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Gráfico sobre el crecimiento global del mercado ortopédico según cada sector [1].....	1
Figura 2.- Proceso de apantallamiento de tensiones.....	3
Figura 3.- Crecimiento del hueso hacia el interior de los substratos a través de poros.	3
Figura 4.- Representación microorganismos adheridos a la superficie del implante.....	4
Figura 5.- Evolución del tejido óseo alrededor del implante hasta oseointegrarse.....	4
Figura 6.- Sucesión de procesos que ocurren al colocar un material dentro del cuerpo [167].....	7
Figura 7 – Influencia de la topografía de la superficie de los implantes en la interacción biológica en la interfase [22].	8
Figura 8.- Clasificación de los métodos de modificación superficial.	9
Figura 9.- Diferentes patrones litográficos empleados para el confinamiento de células [158].	12
Figura 10.- Ilustraciones de los procesos básicos de evaporación, recubrimiento iónico y pulverización catódica [79].....	17
Figura 11.- Esquema del equipo utilizado para la descarga de plasma incandescente [94].....	19
Figura 12.- Esquema de dispositivo de anodización [167].....	20
Figura 13.- Esquema de los diferentes procesos durante el crecimiento del recubrimiento por CVD [26]..	24
Figura 14.- Morfología de los polvos de Titanio SE-JONG 4 obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).....	30
Figura 15.- Microestructura de los polvos de Titanio SE-JONG 4.	30
Figura 16.- Distribución granulométrica del polvo de titanio SE-JONG 4.....	31
Figura 17.- Morfología de los polvos de bicarbonato de amonio obtenida mediante SEM.....	31
Figura 18.- Túrbula.....	32
Figura 19.- Ultrasonidos.....	32
Figura 20.- Tamizado.....	33
Figura 21.- Tamaño de partícula del polvo obtenido en el rango tamizado de 100-200 (izq.), 250-355 μm (centro) y de 355-500 μm (dcha.).	33
Figura 22.- Distribución granulométrica del polvo de bicarbonato de amonio Alfa Aesar en estado de recepción (a) y tamizado con tamaño comprendido entre 100-200 μm (b), 250-355 μm (c) y 355-500 μm (d).	34
Figura 23.- Curva de compactación de titanio y bicarbonato de amonio.....	35
Figura 24.- Balanza de precisión OHAUS Explorer Pro.....	36
Figura 25.- Esquema de la geometría de las muestras fabricadas para compresión (a) y para ataque químico (b).....	36
Figura 26.- Elementos para compactar polvos	37
Figura 27.- SUZPECAR 600KN sin y con matriz.	38
Figura 28.- Panel de control de SUZPECAR 600KN.....	38

Figura 29.- Prensa Malicet et Blin U-30	39
Figura 30.- Estufa Carbolite.....	40
Figura 31.- Tubo y lana de vidrio.....	40
Figura 32.- Homo de alto vacío utilizado para la sinterización.....	41
Figura 33.- Curva de sinterización.....	41
Figura 34.- División imaginaria de los compactos.....	42
Figura 35.- Balanza OHAUS Explorer Pro.	43
Figura 36.- Desbastadora de la casa STRUERS.....	44
Figura 37.- Pulidora de la casa STRUERS.....	44
Figura 38.- Limpieza en ultrasonidos.....	45
Figura 39.- Soporte SEM con muestras colocadas.....	46
Figura 40.- Carbono para hacer las muestras conductoras.....	46
Figura 41.- Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-6490LV	47
Figura 42.- Probeta con teflón lista para el ensayo de compresión.....	47
Figura 43.- Máquina de compresión INSTRON 5505	47
Figura 44.- Utensilios para dejar paralelas las caras de las probetas.....	48
Figura 45.- Determinación del límite elástico.....	48
Figura 46.- Zona lineal de la curva tensión deformación.....	48
Figura 47.- Microscopio confocal SENSOFAR S NEOX	49
Figura 48.- SensoScan 6.2.....	49
Figura 49.- Esquema de toma de imágenes mediante confocal-	50
Figura 50.- Esquema del procedimiento para atacar y extraer las muestras.....	51
Figura 51.- Montaje del baño maría para calentar la solución y realizar el ataque químico.....	51
Figura 52.- Cambio de color del ácido según los distintos tiempos de ataque, a) todos los ataques y b) 125 s y 625 s de 355-500 μm	52
Figura 53.- Comparación contracción del diámetro según la altura para cada tamaño de poro antes y después de sinterizar.....	53
Figura 54.- Variación de diámetro, altura y volumen para cada tamaño de poro antes y después de sinterizar.....	54
Figura 55.- Análisis de la variación de la densidad por proceso para cada tamaño de espaciador.....	55
Figura 56.- Variación de densidad debida al proceso de sinterización y desbaste para cada tamaño de poro.....	56
Figura 57.- Variación de porosidad total según el tamaño de poro y tras las distintas etapas de fabricación de los substratos.....	58
Figura 58.- Variación de la porosidad según cada etapa para cada tamaño de poro.....	58
Figura 59.- Variación debida al desbaste de la porosidad total e interconectada con el tamaño de grano... ..	59
Figura 60.- Imágenes de substrato poroso con tamaño de poro 100-200 μm para análisis de imagen.....	60
Figura 61.- Imágenes de substrato poroso con tamaño de poro 250-355 μm para análisis de imagen.....	60
Figura 62.- Imágenes de substrato poroso con tamaño de poro 355-500 μm para análisis de imagen.....	61

Figura 63.- Imágenes tomadas a la superficie de substrato macizo (a) y porosos con tamaño de poro 100-200 μm (b), 250-355 μm (c) y 355-500 μm (d) mediante SEM a 50X.	63
Figura 64.- Curvas tensión-deformación para cada tamaño de poro.....	64
Figura 65.- Comparación macroscópica de las muestras antes y después del ensayo de compresión.....	65
Figura 66.- Imágenes generales de la superficie de las muestras. a) 100-200 μm 10x confocal. b) 250-355 μm 10x confocal. c) 355-500 μm 10x confocal. d) 100-200 μm 100x SEM. e) 250-355 μm 100x SEM. f) 355-500 μm 100x SEM.	65
Figura 67.- Imágenes de la zona plana de titanio presente entre los poros de las muestras. a) 100-200 μm 20x confocal. b) 250-355 μm 20x confocal. c) 355-500 μm 20x confocal. d) 100-200 μm 1000x SEM. e) 250-355 μm 1000x SEM. f) 355-500 μm 1000x SEM.	66
Figura 68.- Imágenes de los poros de cada muestra. a) 100-200 μm 20x confocal. b) 250-355 μm 20x confocal. c) 355-500 μm 20x confocal. d) 100-200 μm 1000x SEM. e) 250-355 μm 1000x SEM. f) 355-500 μm 1000x SEM.	67
Figura 69.- Gráficas de los parámetros correspondientes a la rugosidad de la superficie plana y los poros para cada tamaño de poro 20x.....	68
Figura 70.- Perfiles de rugosidad correspondientes a la zona plana de Ti presente entre los poros a 20x: a) 100-200 μm , b) 250-355 μm y c) 355-500 μm	68
Figura 71.- Perfiles de rugosidad de la superficie interna de los poros a 20x: a) 100-200 μm , b) 250-355 μm y c) 355-500 μm	69
Figura 72.- Porcentajes de pérdidas de masa según el tiempo de ataque y el tamaño de los poros.	71
Figura 73.- Influencia de la rugosidad interna de los poros sobre el ataque químico de las muestras.....	71
Figura 74.- Evolución general de los substratos al aumentar el tiempo de ataque. Imágenes obtenidas mediante SEM a 100x aumentos.	72
Figura 75.- Evolución de la zona plana de las probetas con tamaño de poro 100-200 μm . a) Confocal 0 s b) Confocal 125 s c) Confocal 625 s d) SEM 0 s, e) SEM 125 s y f) SEM 625 s.	73
Figura 76.- Evolución de la zona porosa de las probetas con tamaño de poro 100-200 μm . a) Confocal 0 s b) Confocal 125 s c) Confocal 625 s d) SEM 0 s, e) SEM 125 s y f) SEM 625 s.	74
Figura 77.- Evolución de la zona plana de las probetas con tamaño de poro 250-355 μm . a) Confocal 0 s b) Confocal 125 s c) Confocal 625 s d) SEM 0 s, e) SEM 125 s y f) SEM 625 s.	75
Figura 78.- Evolución de la zona porosa de las probetas con tamaño de poro 250-355 μm . a) Confocal 0 s b) Confocal 125 s c) Confocal 625 s d) SEM 0 s, e) SEM 125 s y f) SEM 625 s.	75
Figura 79.- Evolución de la zona plana de las probetas con tamaño de poro 355-500 μm . a) Confocal 0 s b) Confocal 125 s c) Confocal 625 s d) SEM 0 s, e) SEM 125 s y f) SEM 625 s.	76
Figura 80.- Evolución de la zona porosa de las probetas con tamaño de poro 355-500 μm . a) Confocal 0 s b) Confocal 125 s c) Confocal 625 s d) SEM 0 s, e) SEM 125 s y f) SEM 625 s.....	77
Figura 81.- Análisis de composición de impurezas presentes en el substrato de 355-500 μm atacado durante 625 s.....	77
Figura 82.- Evolución de la zona plana de las probetas atacadas durante 125 s. a) Confocal 100-200 μm b) Confocal 250-355 μm c) Confocal 355-500 μm d) SEM 100-200 μm , e) SEM 250-355 μm y f) SEM 355-500 μm	78
Figura 83.- Evolución del interior de los poros de las probetas atacadas durante 125 s. a) Confocal 100-200 μm b) Confocal 250-355 μm c) Confocal 355-500 μm d) SEM 100-200 μm , e) SEM 250-355 μm y f) SEM 355-500 μm	78
Figura 84.- Evolución de la zona plana de las probetas atacadas durante 625 s. a) Confocal 100-200 μm b) Confocal 250-355 μm c) Confocal 355-500 μm d) SEM 100-200 μm , e) SEM 250-355 μm y f) SEM 355-500 μm	79

Figura 85.- Evolución de la superficie interna del poro de las probetas atacadas durante 625 s. a) Confocal 100-200 μm b) Confocal 250-355 μm c) Confocal 355-500 μm d) SEM 100-200 μm , e) SEM 250-355 μm y f) SEM 355-500 μm 80

Figura 86.- Parámetros de rugosidad graficados para facilitar el análisis de los resultados. 81

1 INTRODUCCIÓN

«El científico no tiene por objeto un resultado inmediato. Él no espera que sus ideas avanzadas sean fácilmente aceptadas. Su deber es sentar las bases para aquellos que están por venir y señalar el camino».

- Nikola Tesla -

El mercado ortopédico mundial se encuentra en crecimiento en la actualidad. El aumento de la esperanza de vida, hábitos más activos en la sociedad o la mejora de la tecnología, entre otros se pueden señalar como principales causas de dicho desarrollo el envejecimiento de la población. La anterior afirmación puede basarse en hechos contrastables, como que el número de caderas reemplazadas en EE.UU. se haya disparado debido a la osteoartritis, cada vez más común en pacientes de mediana edad. O por otro lado, apoyarse en estudios estadísticos y de mercado, como el que se muestra en la Figura 1. Dicho estudio engloba el mercado ortopédico mundial, dividido en diferentes secciones, desde el año 2013 hasta el 2020 [1]. Del mismo, se extrae la idea de un gran crecimiento del mercado en los años venideros y por consiguiente una gran inversión de capital para la investigación que tenga por objeto desarrollar este sector.

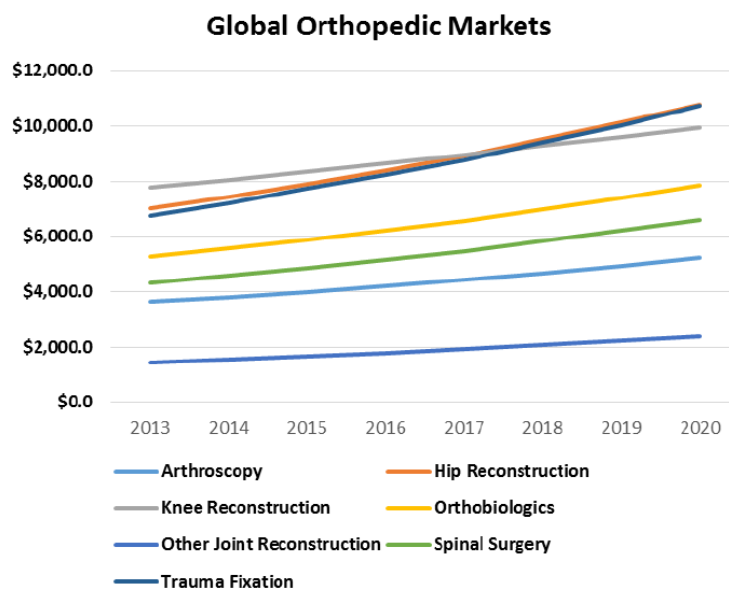


Figura 1- Gráfico sobre el crecimiento global del mercado ortopédico según cada sector [1].

El marco mundial lo dejamos a un lado para centrar el tema en España, la Constitución Española [2] en el artículo 43 reconoce el derecho a la protección de la salud y establece que compete a los poderes públicos organizar y tutelar la salud pública a través de medidas preventivas y de las prestaciones y servicios necesarios. Dentro de ese marco, se publicó el 16 de septiembre de 2006, en el Boletín Oficial del Estado, el Real Decreto 1030/2006 [3]. En él se establece la cartera de servicios comunes del Sistema Nacional de Salud y el procedimiento para su actualización. El documento anterior, citando tanto la Constitución como diversas leyes que lo preceden, con el objetivo de remarcar su legitimidad, pretende garantizar la protección de la salud, la equidad y la accesibilidad a una adecuada atención sanitaria. Para ello, enumera a lo largo de su extensión el contenido de la cartera de servicios comunes de las prestaciones sanitarias de salud pública, entre las cuales se encuentra la ortoprotésica.

El citado Real Decreto establece que esta prestación se facilitará por los servicios de salud o dará lugar a ayudas económicas, en el año 2012 se publicó el Real Decreto 1506/2012 [4], del 2 de noviembre, por el que se regula la cartera común suplementaria de prestación ortoprotésica del Sistema Nacional de Salud y se fijan las bases para el establecimiento de los importes máximos de financiación en prestación ortoprotésica. De este modo se abre otra cuestión que anima a ampliar la investigación dentro de nuestro país; desarrollar prótesis que puedan ser admitidas dentro del catálogo ofertado por el Sistema Nacional de Salud.

El Informe anual del Sistema Nacional de Salud¹ de 2013 (último hasta la fecha) [5] trata temas tan importantes como recursos asistenciales, actividad, calidad y accesibilidad de los servicios sanitarios y farmacia, entre otros. Uno de los apartados anteriores trata las Estrategias del Sistema Nacional de Salud, quedando de manifiesto la importancia de dichas estrategias dentro del SNS español. En el año 2013, estaban implantadas en todas las comunidades y ciudades autónomas once estrategias diferentes, dentro de las cuales se halla la **Estrategia en enfermedades reumáticas y musculoesqueléticas² del Sistema Nacional de Salud** [6].

Las enfermedades reumáticas incluyen más de 200 enfermedades que tienen en común la presencia de manifestaciones clínicas en el aparato locomotor. El término enfermedades musculoesqueléticas hace referencia a todas aquellas que afectan a huesos, articulaciones, estructuras periarticulares y músculos. Incluyendo además, todo tipo de artritis, dolor lumbar, enfermedades óseas, reumatismos de partes blandas con dolor regional o generalizado y enfermedades sistémicas del tejido conectivo. Todas las enfermedades englobadas bajo estos términos, se caracterizan por su alta prevalencia en la población general, su tendencia frecuente a la cronicidad y su potencial para ocasionar discapacidad.

La primera causa de discapacidad física en el mundo occidental (de origen no mental) señalada por la OMS son las enfermedades reumáticas en su conjunto. Cada año se producen aproximadamente 7 fracturas osteoporóticas de cadera por cada 1.000 habitantes mayores de 60 años (según el INE más de 17% de la población española es mayor de 65 años, dando lugar a más de 56 000 fracturas de este anualmente) [7] y se registran 11 casos por 10.000 de hospitalización por fractura de fémur en nuestro país [8] (lo que según datos del Informe anual del SNS da lugar a 4 000 al año).

El objetivo de la estrategia en ERYMEs del SNS es prevenir la aparición de las mismas, disminuir la morbilidad asociada para reducir el deterioro de la capacidad funcional y mejorar la calidad de vida de las personas con que las padeces. Esta meta pretende conseguir a través de la promoción de la salud, la prevención de la enfermedad y la atención integrada y multidisciplinar. Se reserva además una sección a la investigación, donde se citan las principales líneas de investigación relacionadas con el tema en España como son la Red de Investigación en Inflamación y Enfermedades Reumáticas, la de investigación cooperativa en envejecimiento y fragilidad, el centro de investigación biomédica en red (CIBER) de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina y el Ciber de epidemiología y salud pública.

El gran número de investigaciones llevadas a cabo sobre implantes y prótesis, siguen sin ser suficientes para erradicar los problemas presentes en los mismos y garantizar su fiabilidad. Los estudios previos muestran

¹ Sistema Nacional de Salud pasa a ser nombrado como SNS siempre que no se encuentre dentro del título o apartado de algún documento.

² Enfermedades reumáticas y musculoesqueléticas pasa a ser nombrado como ERYMEs.

ejemplos en los que se deja patente el fallo del 16,9% de las sustituciones totales de tobillo [9] o de entre el 15 y 5% de los implantes dentales, según el tipo de material con el que se hagan [10].

Los materiales para el remplazo óseo presentan grandes dificultades para evitar el apantallamiento de tensiones (*stress shielding*). Los requisitos de algunas prótesis -como pueden ser las de cadera o de rodilla- no son los mismos que unos años atrás. Por ejemplo, la población posee una masa corporal un 20% mayor que unas décadas atrás [11]. Éste y otros motivos, nombrados al inicio de la introducción, muestran la necesidad de optimizar la carga máxima soportada, así como la vida útil, según la persona demandante [11].

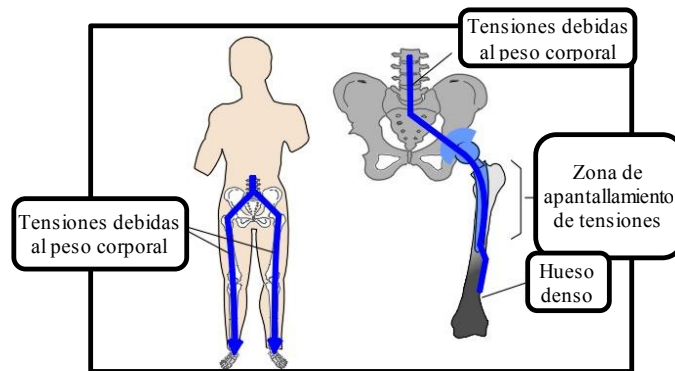


Figura 2.- Proceso de apantallamiento de tensiones

El fenómeno de apantallamiento de tensiones tiene lugar en aquellas prótesis diseñadas con materiales muy resistentes y rígidos comparados con el hueso. La mayor rigidez del implante da lugar a una distribución de la carga desproporcionada, siendo soportada mayoritariamente por la prótesis y quedando el hueso sin apenas esfuerzo que soportar. De este modo, se produce un remodelamiento del material óseo, que se encuentra en continuo cambio, deteriorando su calidad [12]. Los implantes que soportan carga y que poseen un módulo elástico superior al del hueso conducen a la reabsorción del hueso por pérdida de estímulo, así como a la pérdida de los implantes por desprendimiento del hueso y un retardo en la curación de los huesos [13]. Una de las opciones para solventar dicho problema consiste en la fabricación de prótesis porosas, de forma que se reduce el módulo de Young de la misma hasta un valor más cercano al del hueso. El resultado supone una distribución más homogénea de tensiones entre el hueso y el implante [14] [15].



Figura 3.- Crecimiento del hueso hacia el interior de los sustratos a través de poros.

Al mismo tiempo, esta solución favorece el crecimiento del hueso hacia el interior del implante, siempre y cuando el tamaño de los poros sea el apropiado (Figura 3). Según investigaciones previas, dicho tamaño ha de ser al menos del orden de la porosidad del hueso trabecular y las osteonas (decenas de micrómetros), de lo contrario el crecimiento hacia el interior no ocurrirá [16]. Sin embargo, aún no ha quedado totalmente definido el tamaño óptimo de poro para humanos. Existen diferentes rangos recomendados, entre los que se encuentran por ejemplo 75-250 μm [17] ó 200-300 μm [18]. El rango comúnmente aceptado se encuentra en torno a 100-500 μm . Si el tamaño de los poros estuviera comprendido entre 0,5-1 mm, asemejarían una superficie macroestructurada en lugar de una superficie tridimensional con porosidad interconectada, disminuyendo por tanto la resistencia a cizalladura de la intercara. Por estos motivos, en este trabajo se caracterizarán sustratos

con tamaño de poro comprendidos entre 100-200 μm , 250-355 μm y 355-500 μm , con el propósito de establecer un rango óptimo.

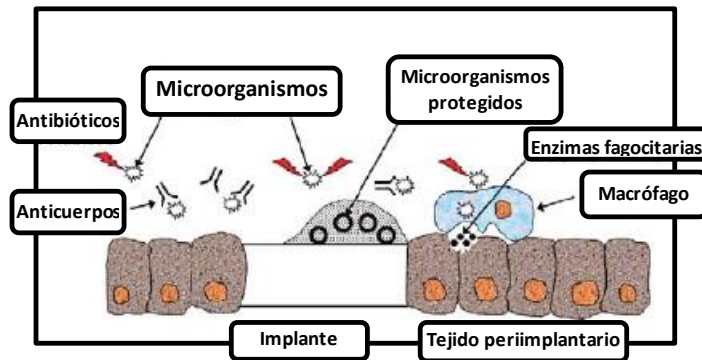


Figura 4 .- Representación microorganismos adheridos a la superficie del implante

El elevado riesgo de infección acarreado por la introducción de un material extraño en el cuerpo es otro de los principales problemas a solucionar. Dicho riesgo se fundamenta en la alta probabilidad de adhesión de bacterias y microbios a su superficie. Pese a que la mejora de los protocolos sanitarios ha disminuido el número de infecciones asociadas a los implantes ortopédicos, éstas siguen teniendo un gran impacto en cuanto a morbilidad, mortalidad y costes médicos [19]. Al riesgo de infección se le suma la creciente resistencia de las poblaciones bacterianas a los antibióticos, aumentando la dificultad de la recuperación [20]. Para tratar de subsanar estos inconvenientes, se recubren los implantes con plata, cobre y zinc para obtener superficies metálicas antibacterianas [21].

La obtención de una buena oseointegración del implante con el hueso, daría lugar a la disminución de la probabilidad de luxación y aflojamiento de la prótesis. La posibilidad de fallo y su fijación mejorando así su fijación y minimizando la posibilidad de fallo. Para ello, se han propuesto nuevas técnicas que mejoren la oseointegración, como diferentes alternativas de modificación superficial del titanio en las que se profundiza durante el estado del arte de este trabajo.

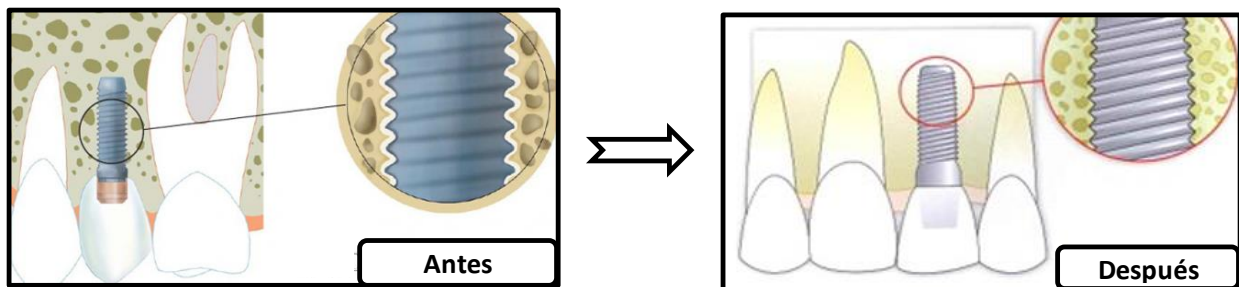


Figura 5 .- Evolución del tejido óseo alrededor del implante hasta oseointegrarse

2 OBJETIVOS

«El hombre nunca sabe de lo que es capaz hasta que lo intenta».

- Charles Dickens-

El principal objetivo de este trabajo fin de grado consiste en obtener un material protésico que posea las características que garanticen el equilibrio bioquímico y mecánico. La búsqueda de este material está enfocada a solucionar el problema de apantallamiento de tensiones y a mejorar la oseointegración. La idea para alcanzar dicho propósito, consiste en la fabricación de sustratos de titanio porosos y su posterior modificación superficial mediante ataque químico. De este modo, la compatibilidad biológica se consigue mediante el empleo de titanio (material bioinerte). La disminución del apantallamiento de tensiones se logra confiriendo porosidad de los sustratos, reduciendo así el módulo de Young del material. Por último, la oseointegración mejora gracias a la microrrugosidad generada por el ataque químico de la superficie.

El citado objetivo global enmarca y genera distintos objetivos específicos, definidos a continuación:

1. Preparación de muestras de titanio poroso mediante la técnica de espaciadores, a partir de polvos de titanio c.p. y partículas de bicarbonato de amonio tamizadas, de forma que se obtienen tres rangos de tamaño de poro (100-200 μm , 250-355 μm , 355-500 μm).
2. Caracterización de cada tipo de sustrato fabricado y comparación entre ellos
 - a. Propiedades físicas: densidad y contracciones.
 - b. Porosidad.
 - c. Comportamiento mecánico: módulo de Young a compresión y resistencia a fluencia a compresión.
 - d. Rugosidad tanto de la superficie de las probetas como del interior de los poros.
3. Modificación superficial mediante ataque químico para estudiar la variación de las propiedades de la superficie. Los parámetros más relevantes consisten en:
 - a. Pérdida de masa
 - b. Tiempo de ataque.
 - c. Tamaño poro.
 - d. Rugosidad.
4. Optimización de los protocolos sobre la fabricación, la caracterización y el ataque químico de los sustratos, para mejorar la reproducibilidad de las muestras.

3 ESTADO DEL ARTE SOBRE LAS TÉCNICAS DE MANIPULACIÓN DE LA RUGOSIDAD Y LA TEXTURA DE LA SUPERFICIE DEL IMPLANTE

«El camino del progreso no es ni rápido ni fácil».

- Marie Curie -

El diseño de implantes capaces de inducir una curación controlada, guiada y rápida es uno de los objetivos básicos en ingeniería biomédica tisular. Para el estudio de esta oseointegración de biomateriales o dispositivos biomédicos, tenemos que tener en cuenta que la interfase (superficie de conexión o frontera común entre dos sistemas independientes) entre las superficies de proteínas y células y el material implantado es de vital importancia.

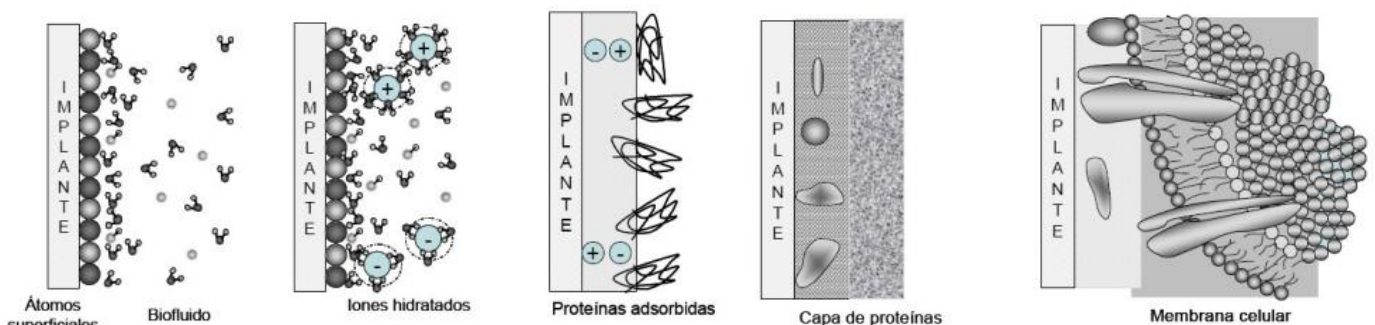


Figura 6.- Sucesión de procesos que ocurren al colocar un material dentro del cuerpo [167]

Los autores, Kasemo y Gold detallaron la sucesión de eventos que tiene lugar en el cuerpo humano tras la inserción de un material en el interior del mismo (Figura 6). Las primeras bio-moléculas que alcanzan la superficie del implante son las moléculas de agua. Posteriormente, se incorporan los iones hidratados presentes en el medio biológico formando una doble-capa. Un tiempo después, se aproximan las proteínas y otras moléculas que serán adsorbidas o desorbidas. Finalmente, al acercarse las células a la superficie, interaccionan con la capa de proteínas a través de extensiones celulares de la membrana celular y receptores celulares.

Las características necesarias para insertar en el organismo elementos inertes se extraen del análisis del proceso anterior. Gracias a ellas, la probabilidad de cumplir el objetivo con el que han sido diseñados aumenta considerablemente [22]. Las propiedades que nos interesan según dicho estudio serían las siguientes:

- 1º) Mojabilidad, superficie hidrofóbica o hidrofílica. Si la superficie es hidrofóbica, las primeras moléculas de agua que se acercan se podrán adherir débilmente a la superficie sin disociarse. Sin embargo, cuando se trata de una superficie hidrofílica dichas moléculas pueden disociarse para formar una superficie terminada en grupos $-OH$ o bien se adhieren fuertemente en forma de H_2O sin disociarse, cambiando el comportamiento futuro del implante.

- 2º) Propiedades electrostáticas entre la superficie del implante y el medio biológico. El espesor de la capa generada por los iones será lo que dependa fuertemente de estas propiedades.
- 3º) Energía y carga superficial. Según el efecto Vroman, estas propiedades superficiales del material son las encargadas de controlar la siguiente capa, la de proteínas adsorbidas. Debido a dichas características y en gran parte a la adsorción previa de moléculas de agua, la capa poseerá distinta concentración, conformación o tamaño.
- 4º) Liberación de iones. En muchos casos la liberación de iones que favorezcan algún proceso biológico, como sería el caso de los iones fosfatos o calcio, puede ser positiva. Sin embargo, en el caso de los metales siendo esta liberación debida a procesos corrosivos, puede derivar en una respuesta alérgica de las células. Es decir, aumenta la probabilidad de que dichas células al aproximarse a la interfase creada reaccionen negativamente.
- 5º) Topografía: curvatura, rugosidad, porosidad, protuberancias, etc. Estas propiedades afectan tanto a la capa de proteínas como a la de las células pero a diferente escala debido a la diferencia de tamaño (1-10 nm para las proteínas y 1-100 μm para las células). Las características topográficas permiten conseguir un anclaje al tejido óseo, reducir los tiempos de oseointegración y conseguir una mayor transmisión de

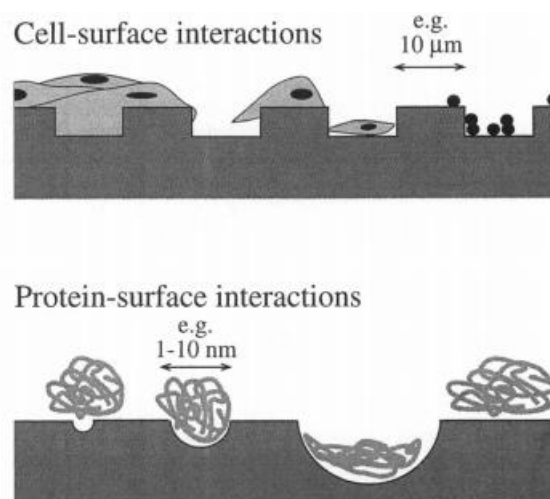


Figura 7 – Influencia de la topografía de la superficie de los implantes en la interacción biológica en la interfase [22].

La adhesión, proliferación, diferenciación y morfología celular, su orientación espacial, la organización del tejido formado e incluso la selección celular se verán influenciados, potenciados o atenuados según las propiedades anteriores [22].

El sistema inmunológico se activa durante el tiempo en el que el implante está siendo acondicionado por el biofluido, pudiendo crear una respuesta transitoria o crónica según la toxicidad del implante. Los implantes basados en titanio, son altamente resistentes a la corrosión. Esto se debe a que cuentan con una capa, consiste casi enteramente en TiO_2 , que protege el material y le concede la calidad de inertes químicamente en diferentes medios. Sin embargo, el estado pasivo del titanio no es estable completamente, sino que bajo ciertas condiciones, analizadas a escalas microscópicas, se han llegado a producir procesos de corrosión. Debido a lo anterior, el medio hostil en el que se halla el material ataca fuertemente su superficie. Cualquier pequeño cambio en la superficie del titanio que implique un deterioro de la capa TiO_2 es por tanto realmente dañino para el comportamiento del material ante corrosión y otras características requeridas.

Las dos escalas de la topografía del implante que, como se mencionó previamente, pueden afectar al proceso de integración del implante son: microescalas o nanoescalas. Algunos estudios discuten la influencia de una y otra escala a la oseointegración del implante [23] [24] [25]. La fuerte interrelación existente entre las propiedades químicas, la topografía a escala micrométrica y a escala nanométrica, impulsa el interés por realizar ensayos en los que se separe la modificación de unas y de otras. En los mismos, se puede observar el efecto tan positivo que genera la existencia de rugosidad nanométrica en post de una adecuada oseointegración. Sin embargo, el

verdadero potencial de dicha nano-rugosidad se encuentra en la combinación del mismo con una rugosidad micrométrica [24].

El empleo de técnicas de modificación superficial sobre biomateriales destaca por la eficiencia para inducir la diferenciación de las células madre en osteoblastos u osteoclastos. De este modo pueden llegar a reemplazar la utilización de estímulos bioquímicos [26].

Los requerimientos específicos de la aplicación clínica para la que ha sido diseñado un material no se pueden olvidar a la hora de modificar su superficie, Es decir, el requerimiento básico si estamos desarrollando un dispositivo temporal es que exista una mínima interacción con el tejido óseo. De este modo, la retirada será más sencilla. Por el contrario, el diseño de un implante permanente empleará en la zona de unión entre hueso y prótesis, materiales que posean características que les ayuden a interactuar con el tejido que les rodea (es decir, que promuevan su oseointegración).

La mejora de las propiedades mecánicas, biológicas y químicas, así como la oseointegración, existen diferentes procesos. A través de ellos se puede llegar a modificar la superficie del implante de modo que los sucesos que aparecen en la interfase biomaterial-tejido sean satisfactorios. Los métodos de modificación superficial se van a analizar clasificándolos en mecánicos, litográficos, físicos, electroquímicos y químicos de acuerdo al mecanismo de formación de la capa modificada en la superficie del material (Figura 8).

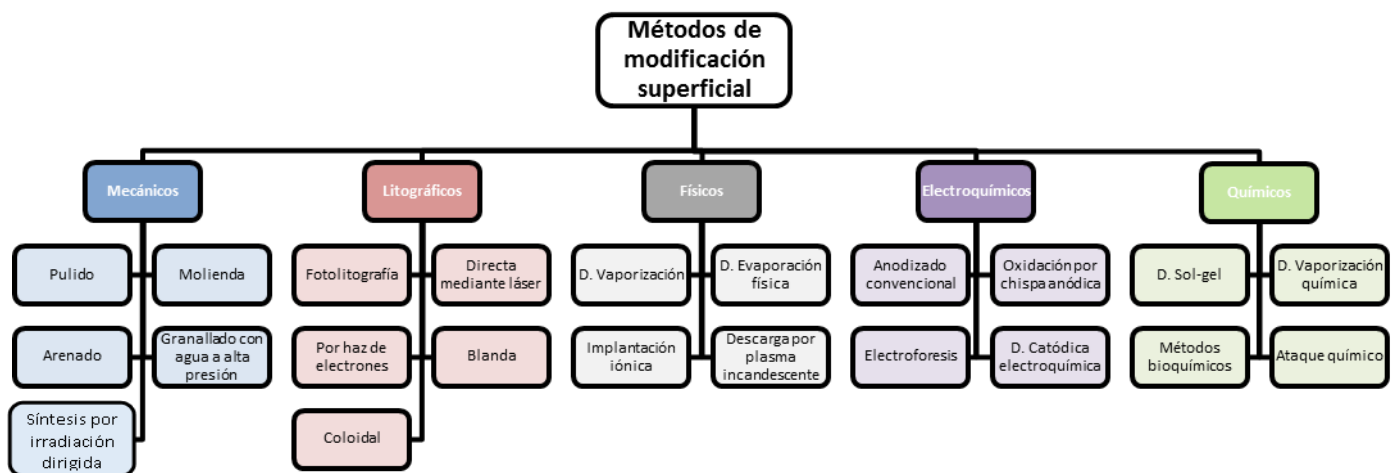


Figura 8.- Clasificación de los métodos de modificación superficial.

3.1. Métodos mecánicos

Los distintos procesos mecánicos empleados para modificar la superficie de implantes son explicados a continuación. Mediante ellos, se pretende modificar la topografía del implante a escalas micrométricas con el objetivo de obtener distintas rugosidades, eliminar material contaminado de la superficie y/o aumentar la adhesión de procesos sucesivos [26]. Como en otros métodos, al modificar la rugosidad del implante, se trata de favorecer el anclaje del tejido óseo, reduciendo por tanto los tiempos de oseointegración, y conseguir una mejor transmisión de cargas entre el hueso y el implante, aumentando de este modo la vida útil del implante y disminuyendo la reabsorción de hueso.

3.1.1 Pulido

La superficie del implante es pulida y con ello se trata de eliminar material superficial gracias a la ayuda de un abrasivo fino. El abrasivo es aplicado sobre un disco flexible o una correa al que se acercarán las muestras para que contacten directamente con la superficie del abrasivo. El objetivo principal del pulido es eliminar las marcas finas producidas por el desbaste final, llegando a una superficie con características especulares.

El pulido siempre se lleva a cabo en presencia de un lubricante. Durante la etapa inicial, se emplean lijas de tamaño de partículas entre 50-220 seguidas del uso de abrasivo fino (tamaño de grano en torno a 600) a una

velocidad de 10-30 m/s. Generalmente se lleva a cabo con SiC, alumina o diamante para llegar a tener una superficie extremadamente uniforme y especular, es decir con un Ra en torno 0,1 μm o menos. Además, la humedad del paño ha de ser la adecuada, ya que si la humedad es excesiva la acción abrasiva se retardará demasiado. Por el contrario, si es escasa la probeta tenderá a mancharse. [27]

3.1.2 Molienda (*grinding*)

El proceso de modificación superficial de molienda elimina material de la superficie mediante un abrasivo, en este caso duro. Sin embargo, la molienda requiere el uso de partículas gruesas como abrasivo medio para eliminar la superficie de una manera mucho más rápida. De esta forma, se origina una topografía superficial relativamente abrupta y basta. Por ejemplo, si utilizamos un abrasivo de grado 60 nos conducirá a Ra en torno a valores de 1 μm , y con el grado más grueso de partículas, la rugosidad superficial podrá alcanzar valores incluso entre 5 y 6 μm [27]. Sin embargo, aunque se puede crear una superficie que facilite el crecimiento de hueso nuevo y la adhesión de células, la rugosidad superficial no es completamente uniforme e idéntica en toda la superficie [28].

Los abrasivos más comunes son Al_2O_3 y SiC. Sin embargo el uso de ese tipo de partículas puede derivar en la contaminación de la superficie lo que introduciría una toxicidad local y una reacción inflamatoria por la disolución de iones Al_2O_3 en el hueso receptor. Se deduce que estos restos de abrasivos pueden llegar a dañar la mineralización y reparación del hueso. Por ello, se dirigen las miradas hacia otros abrasivos potenciales como los biomateriales calcio fosfatados, en particular la hidroxiapatita (HA) y el β -tricalcio fosfato (β -TCP). Estudiando la mezcla de estos dos últimos materiales se ha llegado a una nueva fase que puede ser usada como abrasivo, el fosfato cálcico bifásico. Con este abrasivo se consigue una molienda que aumenta la rugosidad superficial del titanio [29].

3.1.3 Granallado o arenado

El granallado, también conocido como limpieza abrasiva, es otro tratamiento superficial que persigue crear topografías distintas en la superficie, lanzando hacia las mismas partículas cerámicas duras. Las partículas cerámicas se proyectan a través de una tobera a alta velocidad, generando diferentes rugosidades según el tamaño de las partículas. Como cada grano de granalla golpea la superficie de la pieza, actúan como martillos de bola, dejando un pequeño impacto esférico, de modo que la capa interna del material intenta devolver la capa superficial a su forma original. Esto produce un área de tensión compresiva causada por el impacto de la granalla. La superposición de impactos genera una mayor distribución de la alta tensión compresiva interna en la superficie del componente. La probabilidad de roturas en el material chorreado queda reducida, aumentando considerablemente la dureza de la superficie al mismo tiempo [30].

La técnica descrita, en general, se aplica con el fin de limpiar la superficie de contaminantes, aumentar el área superficial efectiva y producir tensiones superficiales residuales beneficiosas en la superficie. Como resultado, las superficies así tratadas exhiben mayor energía superficial, lo que potencia las actividades químicas y físicas de la superficie, incrementan la adhesión de tejido al implante y mejoran tanto la vida como el límite de fatiga [27].

El material que se lanza debe ser químicamente estable, biocompatible y no interponerse en la oseointegración. Las partículas cerámicas más utilizadas son la alumina, el óxido de titanio y el fosfato cálcico [30]. Según el material que se proyecte hacia el implante, este podrá quedar embebido en la superficie de impacto. Incluso tras la limpieza en ultrasonidos, pasivación ácida y esterilización, algunos granos permanecerán allí.

La alumina es insoluble en ácido y retirarla de la superficie del titanio es muy trabajoso. De hecho, en algunos casos la alumina se ha trasladado al tejido circundante, interfiriendo de este modo con la oseointegración. Además, dicha heterogeneidad química, decrementa la resistencia a la corrosión del titanio en un ambiente fisiológico [31].

Los estudios experimentales muestran como microimplantes en humanos granallados con TiO_2 incrementan el contacto hueso-implante si los comparamos con los mecanizados [32] [33] [34]. Otros estudios comparativos han dado resultados muy favorables 10 años después de la introducción del implante granallado en el organismo,

con unos niveles de hueso marginal y porcentajes de conservación superiores a los implantes mecanizados [35] [36] [37].

Los modelos realizados en conejos demuestran que los implantes granallados con alumina o con óxido de titanio dan valores de contacto implante-hueso similares. Sin embargo, en lo que respecta a la fijación mecánica incrementa drásticamente en comparación con superficies de titanio lisas. Estos estudios corroboran como la rugosidad superficial aumenta el torque necesario para extraer los implantes dentales (fijación mecánica) pero no la fijación biológica [38] [39].

El análisis del granallado muestra que puede tener inconvenientes según el material de las partículas que se lancen. Estos inconvenientes se reducen al utilizar una tercera alternativa, consistente en usar material biocompatible, oseoconductor y reabsorbible como son los fosfatos cálcicos. La hidroxiapatita, β -tricalciofosfato y mezclas de ambos, son distintos tipos de fosfatos cálcicos considerados muy útiles. Además de ser reabsorbibles, algunos estudios han demostrado que el contacto implante-hueso es similar al observado en otras superficies granalladas [40].

Existen distintos tipos de granallado: **por turbina**, en el que se convierte la energía de un motor eléctrico en energía abrasiva cinética, utilizando para ello la rotación de una turbina, o **chorreado por aire**, en el que el abrasivo se acelera de forma neumática mediante aire comprimido, y se proyecta a través de boquillas sobre el componente. El sistema de granallado por turbina centrífuga es mucho más productivo que el de aire comprimido, logrando una mayor uniformidad en la preparación superficial.

3.1.4 Granallado con agua a alta presión

El granallado con agua a alta presión es una técnica de mecanizado no convencional. Este procedimiento se lleva sometiendo la pieza a la presión del chorro de agua al aire libre o bajo agua. A la rugosidad que se obtiene de este proceso, ha de sumarse la limpieza de la superficie que se obtiene tras el mismo. Las tensiones residuales de compresión generadas en la pieza dependerán de los parámetros utilizados para la programación del chorro de agua, el material y la configuración del sistema [41].

Los primeros en proponer el uso del chorro de agua para la preparación de las superficies de implantes ortopédicos metálicos fueron Arola y McCain [43]. De esta forma, no se compromete la resistencia a fatiga del componente aunque se esté eliminando material. Se incluían partículas abrasivas en el chorro de agua que, simultáneamente, generaban rugosidad y endurecían la superficie del Ti6Al4V mediante erosión hidrodinámica controlada. Se encontró así una distribución dispersa de partículas de abrasivo que permanecían en la superficie a pesar de ser sometida a una limpieza ultrasónica. En 2002, el mismo grupo de investigación [42] presentó los resultados del procesado con chorro de agua sobre Ti y Ti6Al4V sin partículas abrasivas. En esa ocasión se varió la presión de agua de 140 a 280 MPa y se aplicó una velocidad de avance del chorro de 3,81 m/min. Al comparar los resultados obtenidos en el mismo material empleando partículas abrasivas, se encontró que el chorro de agua pura generaba menor rugosidad y tensiones residuales, mientras que con abrasivo, el 7% de la superficie quedaba cubierta con partículas. Más adelante, se demostró que el procesado con chorro de agua puede mejorar la resistencia a la fatiga del acero inoxidable AISI 304 y la aleación Ti6Al4V [43].

Posteriormente, se ha llevado a cabo una investigación experimental utilizando varios materiales para evaluar la rugosidad superficial y el campo de tensiones residuales resultantes del proceso de granallado por agua a alta presión con abrasivos. De dicho estudio se extraen dos conclusiones. Por un lado que el rango de rugosidad superficial promedio que se puede alcanzar va desde aproximadamente 2,5 μm hasta cerca de 15 μm . Esta rugosidad aumenta con la presión del chorro de agua, con el tamaño de las partículas abrasivas, pero no se ve influenciada por el estado pretensionado del material al que se le aplique esta técnica de modificación superficial. Por otro lado, la mínima tensión residual obtenida para las diferentes condiciones en las que se puede aplicar el tratamiento alcanza aproximadamente 500 MPa, aumentando dicho valor con el tamaño de las partículas abrasivas y del pretensado elástico. Además, la profundidad a la que afecta las tensiones residuales de compresión varía dentro de un rango que va desde 80 hasta cerca de 600 μm . Dicha profundidad aumenta con el tamaño de las partículas y la presión del agua, no viéndose afectada por el pretensionado. [44]

Por último en 2012, se ha realizado un trabajo experimental acerca de las tensiones residuales en la superficie y la subsuperficie tras un tratamiento de granallado. Concretamente, se trataba de utilizar un chorro de agua a presión con partículas abrasivas, mediante el cual se aplicaba carga y desplazamiento a flexión controlado.

Además hacía uso de un modelo de elementos finitos con el fin de explorar la influencia de las condiciones de contorno en la aplicación de precarga a flexión para la distribución de tensiones residuales en tratamientos basado en partículas. De los resultados se concluye que las condiciones de contorno no tienen influencia substancial en lo que a profundidad de las tensiones residuales se refiere, los valores de tensiones residuales son un 50 % mayores si controlamos en carga que si controlamos en desplazamiento el estado pretensionado, entre otras conclusiones [45].

3.1.5 Síntesis por irradiación dirigida

Las técnicas de modificación superficial basadas en irradiación impulsada proporcionan la posibilidad de diseñar superficies nanoestructuradas con un orden notable o aleatorio. Los sistemas de irradiación dirigida se han limitado a procesos de daño permanente por operar con regímenes de energía y caudal que limitan la auto-organización³ de estructuras de unos nanómetros de espesor. Sin embargo, otros procesos de radiación energética, tales como los haces de iones pesados de baja energía se pueden utilizar para inducir estructuras estampadas y topografía única en la nanoescala por medio de pulverización catódica y otros procesos relacionados con la superficie [46] [47] [48] [49].

La síntesis por irradiación dirigida (DIS) facilita los mecanismos de síntesis atórmicos que se producen en la superficie nanoestructurada, así como las transformaciones de fase metaestable en las nanoescalas. Esto conlleva que se pueda implementar una rugosidad heterogénea a nivel nanoscópico, cuyo diseño esté enfocado a influenciar el comportamiento de las células. Los trabajos realizados hasta el momento están dirigidos a identificar los mecanismos dependientes de la composición que conducen a la auto-organización en las nanoestructuras generadas por irradiación dirigida, lo que permitiría tener capacidad de ajuste y control de las propiedades químicas y electrónicas [50]. Este proceso se emplea para crear nanoestructuras en las superficies de metales, semiconductores y polímeros.

La última patente de un equipo que sea capaz de llevar a cabo la síntesis por irradiación dirigida está basada en mezclar la acción de la irradiación superficial producida por un haz de electrones y la exposición de las partículas a una fuente térmica. Con esta unión se consigue inducir complejas macro y nanoestructuras gracias a las cuales se mejoran las propiedades ópticas, electrónicas, biológicas y/o magnéticas. Este método será capaz de fabricar estructuras en la superficie de un sustrato mediante el control de los parámetros del haz de iones y la fuente térmica que se correspondan con la nanoestructura tipográfica deseada. Primero incidirá el haz de electrones y posteriormente la fuente térmica para producir una pluralidad de nanoestructuras. [51]

En el caso del titanio, DIS es una técnica única para obtener los parámetros óptimos de micro y nano rugosidad en la mejora de la adhesión y proliferación de osteoblastos y proteínas, lo que implica una mejor oseointegración de los implantes de titanio. Concretamente, tanto la rugosidad vertical como la horizontal se pueden controlar simultáneamente a escalas nano y micrométricas con este procedimiento. [51]

3.2. Métodos litográficos

La denominación de técnicas litográficas de modificación superficial engloba todos aquellos procedimientos que, modificando la topografía a escalas micrométrica y nanométricas, obtengan diferentes rugosidades. Siendo conscientes de que la formación del hueso y su comportamiento depende de varias escalas, se aprecia cómo estas

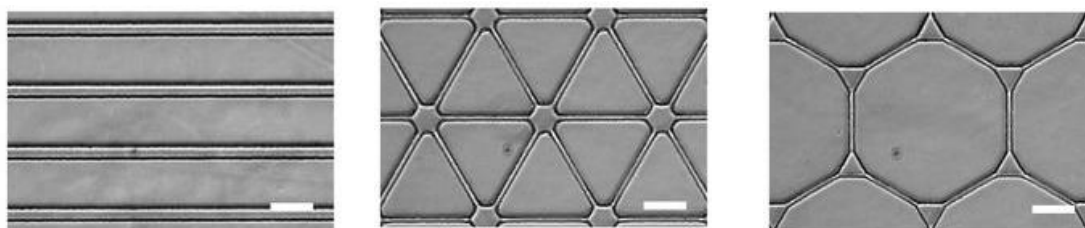


Figura 9.- Diferentes patrones litográficos empleados para el confinamiento de células [158].

³ La auto-organización es un proceso en el que algún tipo de orden o coordinación global surge de las interacciones locales entre los componentes de un sistema inicialmente desordenado.

técnicas pueden contribuir a biofuncionalizar los materiales mediante la modificación de la superficie. Gracias a este proceso es posible crear diseños geométricos muy precisos que cuenten con rugosidades nanométricas denominados patrones.

El término litografía hacía referencia a la técnica de impresión por estampación de una matriz de piedra, que se basa en el principio de rechazo natural que se produce entre el agua y la grasa cuando entran en contacto. La diversa adherencia que consiguen las sustancias afines al agua y las que no lo son es la herramienta fundamental para implementa esta técnica. Al rechazar el agua la tinta grasa, ésta no se va a imprimir.

El desarrollo actual de la microelectrónica, posibilitan que los procesos litográficos para modificación superficial de materiales estén avanzando rápidamente debido a su conexión con las técnicas derivadas de la industria microelectrónica [52].

Los patrones que se generan pueden ser principalmente divididos en ordenados o desordenados. Los desordenados son aquellos modelos que aparecen de manera espontánea durante el proceso, ejemplo de estos serían los obtenidos mediante litografía coloidal. Las superficies con relieves de este tipo, tienden a dar rasgos organizados y orientados aleatoriamente, con la geometría imprecisa o no controlada. Son técnicas más simples, rápidas y baratas que aquellas que dan lugar a topografías ordenadas. Los procesos que darían lugar a estas últimas son por ejemplo la fotolitografía o la litografía a través de haz de electrones. Gracias a estas técnicas se obtienen patrones geométricamente precisos y bien ordenados [53].

Se han realizado comparaciones entre implantes modificados superficialmente a través de litografía con haz de electrones e implantes en cuya superficie se hayan generado nanoestructuras desordenadas. Los resultados muestran que la adhesión celular se ve reducida en aquellas topografías regulares, mientras que la existencia de protuberancias ordenadas en una dimensión pero antisimétricas (convexas en la punta y cóncavas en la parte inferior) ayudan a incrementar la adhesión. De este modo se revela la importancia del orden a la hora de diseñar patrones [54].

3.2.1 Fotolitografía

La fotolitografía fue una de las primeras técnicas de creación de patrones superficiales introducida para controlar el comportamiento de las células [55]. Normalmente un proceso fotolitográfico comprende los siguientes pasos:

- a) Preparar el sustrato, limpiando y aplanando la superficie en la que se vaya a aplicar el proceso
- b) Revestir la superficie preparada con una fotorresina compuesta por un polímero, sensibilizador y un disolvente.
- c) Colocar la fotorresina bajo una máscara, normalmente de cuarzo o metal, para que quede expuesto el patrón que se desea.
- d) Transferir el patrón al sustrato mediante el proceso de grabado
- e) Eliminar la fotoprotección

El polímero de la fotorresina cambia su estructura cuando es expuesto a una radiación; el disolvente permite su aplicación y formación de una fina película sobre la superficie del material; los sensibilizadores controlan las reacciones fotoquímicas en la fase polimérica. La fotorresina puede ser positiva o negativa. Positiva cuando la solubilidad de las regiones expuestas a la radiación en un solvente, llamado revelador, es mucho mayor que para la región no expuesta (produce una imagen positiva de la máscara). Negativa si la solubilidad en el revelador de las regiones expuestas a la radiación es mucho menor que para la región no expuesta (produce una imagen negativa de la máscara).

Por el momento, este método es capaz de crear patrones ordenados de un tamaño similar al de las células (1 μm es la resolución menor que se puede conseguir).

3.2.2 Litografía de escritura directa mediante láser

El gradual avance de la fotolitografía, ha desarrollado un modo directo (sin necesidad de utilizar máscara) empleando un haz de luz focalizada para fabricar el patrón directamente en la superficie del material. En este tipo de fotolitografía el láser es la fuente de luz más comúnmente aplicada para aportar el haz de alta intensidad [56]. La luz ha de inducir dos tipos de reacciones en la superficie del material: por un lado una reacción

fotoquímica para las superficies fotoactivas [57] y por otro, una reacción física que implique corte, fundición o deformación del sustrato por la alta energía del láser [58]. En la Tabla 1 aparece una comparativa entre distintos tipos de procesos que utilizan este tipo de técnica.

Técnica	Resolución	Aplicaciones	Materiales compatibles	Limitaciones
Sinterizado selectivo/ Fusión selectiva	50 μm	Protésicas Ingeniería tisular	Cerámicos Poliméricos Metálicos	Alta temperatura Fabricación laminar
Sinterizado por micro-láser	20 μm	Protésicas	Cerámicos Metálicos	Fabricación laminar Alta temperatura
Mecanizado láser	15 nm	Microfluidos Stents Ingeniería tisular	Cerámicos Poliméricos Metálicos	Proceso descendente
Escritura directa por evaporación con láser pulsado	10 μm	Microelectrónicas Sensores químicos Ingeniería tisular	Cerámicos Poliméricos Metálicos Biomoleculares	Múltiples parámetros para el proceso Fabricación laminar
Estereolitografía	1 μm	Protésicas Ingeniería tisular	Poliméricos Cerámicos compuestos Biomoleculares compuestos	Fotopolimerización Fabricación laminar
Bifotón polimerización	< 100 nm	Liberación de fármacos protésicos Ingeniería tisular	Poliméricos Cerámicos compuestos	Fabricación laminar Fotopolimerización

Tabla 1.- Comparativa entre los distintos métodos de impresión directa litográfica por láser [57]

3.2.3 Litografía por haz de electrones

La litografía por haz de electrones se ha empleado para generar topografías superficiales a escala nanométrica, gracias a un principio similar a la fotolitografía, con el fin de estudiar el crecimiento y comportamiento celular [59] [60]. Esta técnica permite realizar topografías a menor escala que la fotolitografía, ya que el haz de electrones es considerada como una onda de Broglie⁴, cuya longitud de onda es mucho menor que la del haz de luz (entre 3-5 nm) [60] [61]. Este proceso consiste en el bombardeo de electrones con alto nivel de energía contra la superficie de un material electrosensible que será reticulado, polimerizado o alterado químicamente por el haz de electrones. Se pueden utilizar materiales sensibles tanto positivos como negativos, aunque los negativos dan resultados menos precisos. A diferencia de la fotolitografía, con esta técnica no se requiere el uso de máscara, sino que se programa el patrón en la unidad controlando de manera precisa el recorrido del haz de electrones sobre la superficie.

La precisión de esta técnica es alta, a pesar de ello, estudiar el comportamiento de poblaciones de bacterias implica un diseño de alta densidad de un único tipo de detalle (valles, montañas, postes, etc.). Esto hace que la precisión caiga hasta 30-40 nm [60]. Se han llevado a cabo diversos estudios gracias a este método de modificación superficial [62] [63], entre los cuáles, por ejemplo, se ha estudiado el diámetro de hueco y el tamaño entre ellos que sería beneficioso para ayudar a la adhesión de tejido celular en el implante, inhibiendo simultáneamente la adhesión de bacterias [64].

El procedimiento es costoso y lento, motivo por el cual se han buscado soluciones para aumentar su eficiencia. En lugar de generar patrones nanométricos en cada implante, esta técnica finalmente se utiliza para

⁴ Louis de Broglie propuso que, al igual que la radiación electromagnética lleva asociada un corpúsculo o partícula, el fotón, de forma que las propiedades ondulatorias, λ y ν , proporcionan la energía y el momento a través de $E = h\nu$, $p = h/\lambda$; Toda partícula de energía E y momento P lleva asociado un movimiento ondulatorio de longitud de onda $\lambda = h/p$. Así pues, los conceptos corpusculares (E y p) y los ondulatorios (λ , ν) se relacionan entre sí a través de la constante de Planck.

obtener geometrías sobre materiales poliméricos. Estas geometrías serán reproducidas posteriormente mediante técnicas más rápidas sobre las prótesis, aumentando la velocidad de fabricación de la litografía por haz de electrones y aumentando también la precisión del segundo proceso utilizado [53].

3.2.4 Litografía blanda

El proceso de modificación superficial de litografía blanda consiste en un compendio de técnicas relacionadas, cada una de las cuales utiliza estampas o canales fabricados en un elastómero (de donde procede el término blanda para definirla). La función del elastómero es transferir el patrón al material.

Los distintos tipos de procedimientos englobados bajo el nombre de litografía blanda, presentan ciertos elementos comunes. En primer lugar, siempre ha de haber estampas elastoméricas fabricadas a partir de líquido polimérico, de un elastómero moldeado en una matriz con el patrón deseado en relieve. Para la producción de dichas matrices se suele utilizar la fotolitografía explicada anteriormente. Un elastómero comúnmente empleado es el polidimetilsiloxano (PDMS) por ser biocompatible y permeable a los gases. Además se tiene la experiencia de haber empleado matrices de este tipo durante meses, con más de 100 repeticiones, sin una degradación notable [65]. A parte de estas estampas, es necesario el uso de máscaras y un método de prototipado rápido, siendo esto último la característica fundamental.

Las ventajas destacables de estos procesos son la rapidez, fabricación sencilla sin una alta inversión de capital y despreocupación de los parámetros del proceso.

La utilización de este tipo de técnicas es alta, junto con la deposición de sol-gel, ya que concede libertad para la fabricación de formas y espesores de elementos micrométricos. Se consigue así, suprimir las dificultades derivadas de la fotolitografía directa en sol-gel, que da lugar a formas arbitrarias y grandes espesores [66]. Mediante la combinación de estos procesos se ha demostrado la posibilidad de crear micropatrones en las superficies con partículas bioactivas, que sirvan de guía para la regeneración del tejido [67]. Por otro lado, actualmente se investiga la influencia del comportamiento de los osteoblastos sobre los microsurcos en el TiO_2 conseguidos gracias a la acción conjunta de ambos [68]. Además, se están desarrollando nuevas técnicas que combinan nanolitografía coloidal y microlitografía suave para producir polietilenglicol con microhuecos en la superficie, en el que se encajan nanopartículas de oro ordenadas. El objetivo, entre otros, es aumentar el control sobre el comportamiento de las células mediante la funcionalización de superficies controladas nanométricamente [69]. Por otro lado, también se encuentra en la literatura el estudio de la influencia de los surcos y pilares generados por estas técnicas en la diferenciación de células madre mesenquimales de la médula ósea en los huesos humanos [70].

Como ejemplos cabe citar el moldeo por microtransferencia, moldeo por réplica, micromoldeo en capilares, micromodelado asistido por disolvente o impresión por microcontacto [71].

3.2.5 Litografía coloidal

El término coloide hace referencia a un material que existe en un estado finamente dividido. Generalmente es una partícula sólida, pero también puede ser una gotita de líquido o una burbuja de gas. Las dimensiones de la mayoría de los coloides están entre los 5 y los 1 000 nm [72].

La litografía coloidal como técnica de modificación superficial, la litografía coloidal emplea una solución que actúa como máscara. La solución se dispersa como una monocapa sobre el sustrato y se autoensambla electrostáticamente a él. El área adyacente a las partículas coloidales es bombardeada por un haz de iones que reaccionan con las partículas, creando el patrón deseado en el sustrato [71].

3.3. Métodos físicos

Los métodos físicos son utilizados en su mayoría para modificar las características de la superficie sin que ocurran reacciones químicas. La energía y carga superficial, es decir, el grado de atracción o repulsión que la superficie del implante ejerce sobre el medio, interesan ser alteradas para conseguir una mejor oseointegración o por el contrario, en otras situaciones nos interesa que el implante no se adhiera demasiado al organismo de cara a una futura extracción.

El desarrollo de algunas de las técnicas que pueden ser agrupadas bajo esta denominación, se realiza a continuación. La característica principal que identifica los métodos físicos es la obtención de la capa superficial modificada o la capa añadida a la superficie del sustrato de titanio mediante la energía térmica, cinética o eléctrica involucradas en el proceso [73].

3.3.1 Depósito de películas delgadas mediante vaporización

El recubrimiento en este tipo de procesos se obtiene mediante la fusión térmica de los materiales que lo conforman, de manera que éstos pasan a ser pequeñas gotas pulverizadas sobre el sustrato a alta velocidad. En este caso, el recubrimiento se lleva a cabo mediante energía cinética.

El objetivo de esta técnica es incrementar la resistencia al desgaste y la corrosión, así como mejorar las propiedades biológicas. Se suelen recubrir los sustratos con capas de espesores entre 30 y 200 μm de diferentes materiales como titanio, hidroxapatita, silicato cálcico, Al_2O_3 , ZrO_2 o TiO_2 [73].

Los pasos a seguir en un proceso de vaporización son:

- 1.- Limpieza de la superficie a recubrir.
- 2.- Preparación de dicha superficie (generalmente mediante un granallado con corindón sintético o granalla angular metálica).
- 3.- Proyección de la capa de anclaje, o de la capa directamente en el caso de que esta última sea autoanclante.
- 4.- Mecanizado o rectificado final del recubrimiento si es necesario [74].

La vaporización de oxy-fuel a alta velocidad, la vaporización por detonación, la vaporización por arco, la vaporización por flama o la vaporización por plasma⁵ entre otros, se engloban dentro de estos procedimientos.

El método de vaporización térmica, concretamente por plasma, inyecta el material en polvo con el que se vaya a recubrir el sustrato en el cañón de plasma a alta temperatura [75]. Las partículas de titanio son proyectadas hacia la superficie, donde se condensan y se fusionan entre ellas y con las partículas de pertenecientes a la superficie. Así se forma la capa de unos 30 μm de espesor, con una rugosidad promedio de 7 μm , valor que se ha demostrado que aumenta la resistencia de tracción en la superficie implante-hueso [76]. En comparación con otros procesos a altas temperaturas, su empleo disminuye el riesgo de degradación del sustrato y del recubrimiento [74].

Al ser uno de los procesos que más incrementa el perfil de rugosidades de la superficie y consecuentemente el área superficial, se recomienda su uso en zonas donde la densidad del hueso sea baja. Sin embargo, cuando se utiliza en zonas expuestas a fluidos orales, los huecos de tamaños próximos a 50 μm pueden facilitar la introducción de patógenos, a pesar de ser los tamaños efectivos para mejorar la oseointegración [77], (aunque en la literatura se ha demostrado que mediante poros de diámetro igual o superior a 50 μm la oseointegración mejora, la comunidad científica propone trabajar con huecos mayores, que rondan entre 100-200 μm).

El uso de estas técnicas, destaca dentro del campo de los biomateriales, para facilitar un aumento de la resistencia a corrosión. Es conocido que el titanio es resistente a la corrosión debido a la capa de TiO_2 que se le forma en la superficie para protegerlo. Sin embargo, si se trabaja directamente con el material conteniendo dicho compuesto, se mejorará su respuesta indudablemente. De este modo, se nanoestructura el recubrimiento para llegar a una superficie mimetizada que aumente la adhesión de osteoblastos, incrementando la biocompatibilidad del implante [78].

3.3.2 Depósito de partículas delgadas por evaporación física

Los materiales que se desean depositar sobre el sustrato, son evaporados o pulverizados mediante deposición catódica para formar átomos, moléculas o iones que se transportaran a la superficie del objeto. Allí,

⁵Según la RAE, podemos denominar plasma a todo lo ionizado que se produce a temperaturas extremadamente elevadas y que contiene cargas positivas y negativas en un número aproximadamente igual.

a veces transcurren algunas reacciones entre estos materiales y la superficie del sustrato o se condensan, dando lugar a la formación de una pequeña capa cobradora. Los parámetros y pasos importantes en esta técnica son:

- 1) Síntesis del material que va a ser depositado (transición de una fase sólida o líquida a una fase vapor y en algunos casos una reacción entre los componentes de la fase)
- 2) Transporte de las partículas de la fuente al sustrato y condensación de los gases en la capa para la nucleación y el crecimiento.
- 3) Energía de las partículas, densidad, temperatura del sustrato y propiedades reactivas del gas.

La técnica engloba procesos caracterizados por: generar recubrimientos de alta densidad y fuerte adhesión, así como capas multicomponente; llevarse a cabo con el sustrato a baja temperatura y emplear un sinfín de materiales tanto como recubrimiento como de sustrato [79]. Se utiliza esta técnica para conseguir aumentar la biocompatibilidad, la bioactividad, y la resistencia a la corrosión y al desgaste [80]. Se suelen generar capas de espesores de alrededor de 1 μm de TiN, TiC o TiCN.

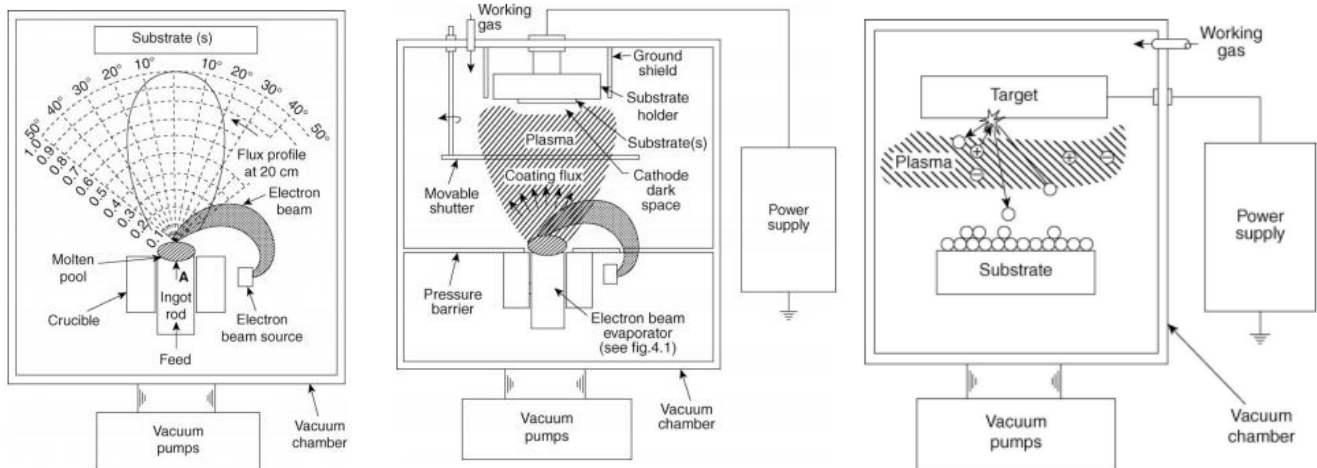


Figura 10.- Ilustraciones de los procesos básicos de evaporación, recubrimiento iónico y pulverización catódica [79]

La deposición por evaporación física se puede llevar a cabo mediante tres procedimientos diferentes. En primer lugar, a través de evaporización en vacío. Este proceso consiste en calentar el material a depositar directamente por resistencias, radiación, haz de electrones o un arco de descarga. La presión del vapor generado ha de mantenerse entre 0,1 y 1 Pa, y no a una atmósfera como ocurre durante la ebullición. Los átomos son transportados sin colisiones hasta el sustrato donde condensan. Con el fin de conseguir uniformidad en la capa, se mantiene la deposición en rangos de 10–25 000 nm/min. [81].

El proceso de recubrimiento iónico, proceso híbrido, consiste en el bombardeo energético de la superficie del sustrato mediante partículas evaporadas como en el procedimiento anterior. A diferencia de la técnica anterior, las partículas de vapor en su camino hacia la superficie del sustrato pasan a través de una cámara, que los redirige y aumenta su energía. El sustrato se ve alterado por la gran energía de las partículas, quedando con tensiones residuales y sufriendo modificación en la microestructura, al ser recubierto por la fina capa. La tasa de deposición al igual que en la evaporación se encuentra entre 10–25000 nm/min [79] [81].

La pulverización catódica, por su parte, procede al bombardeo de la superficie del implante mediante iones de gas positivos procedentes de una descarga incandescente eléctrica. Como consecuencia, grupos de átomos se desagregan, pasando a fase vapor y depositándose sobre el sustrato. Debido a que las cerámicas y los materiales refractarios son difíciles de depositar a través de evaporación, este método resulta ser muy efectivo. Este método tenía como inconveniente una adhesión insuficiente, ya que se ha observado como capas de hidroxiapatita y titanio depositadas mediante este método se han disuelto tras tres semanas inmersas en fluidos que simulan los humanos [82]. Sin embargo, estudios posteriores han desarrollado nuevos protocolos para depositar recubrimientos mediante pulverización catódica, consiguiendo una alta adhesión (no menguante) y resistencia a los fluidos fisiológicos humanos tras 14 semanas de inmersión [83].

La incapacidad de crear depósitos poliméricos (salvo alguna excepción), un alto coste inicial y alto nivel de conocimiento para la utilización de los equipos [79], son algunas de las desventajas destacables de los procesos de deposición por evaporación física.

3.3.3 Implantación iónica

La implantación iónica consiste en un proceso llevado a cabo en vacío, por lo que resulta ser un procedimiento muy limpio capaz de sinterizar capas de alta pureza. Esta técnica conlleva que iones energéticos sean introducidos en la capa superficial del sustrato mediante bombardeo. La energía de los mismos hace posible el empleo de un amplio rango de especies atómicas. La energía de los iones se selecciona de tal modo que no genere daño profundo al material contra el que son lanzados. De esta forma, las modificaciones tienen lugar en la superficie del sustrato y en una capa interna de 1 μm de espesor. Puesto que no existe una interfase clara entre el sustrato y la capa implantada de iones, la adhesión del recubrimiento es muy alta.

Los principales parámetros a variar en esta técnica son las especies iónicas lanzadas, la energía del haz, el número total de iones con los que se bombardea el material y la densidad del haz. El gran control que existe sobre estos parámetros permite manejar de manera precisa los efectos finales que se producen en el sustrato [84].

Ion implantado	Objetivo perseguido
Nitrógeno	Aumentar la resistencia al desgaste.
Calcio	Aumentar la conductividad del hueso.
Calcio y fósforo	Mejorar biocompatibilidad (remodelación del hueso [85]).
Plata	Aplicaciones antibacterianas.
Magnesio y titanio	Aumentar de la superficie del implante ocupada por células [86].
Argón	Reducir la inflamación del tejido como respuesta al poliuretano, excepto en Ti [87].
Estroncio y silicio	Mejorar las propiedades oseos conductivas.

Tabla 2.- Objetivo perseguido según el ion utilizado en el proceso de implantación iónica.

La implantación iónica es utilizada para obtener características muy efectivas en biomateriales. Por una parte, como ya hablamos en la introducción, uno de los problemas principales de los implantes es la diferencia entre el módulo de Young del hueso y del implante. Esta diferencia, aparte de a través de materiales porosos, puede ser reducida gracias a que la implantación iónica conlleva una composición gradual, implicando la reducción de concentrador de tensiones [88]. Además, la implantación iónica implica un endurecimiento de las capas superficiales del sustrato [89], aumento de la resistencia al desgaste [90], mejora de la respuesta ante creep, incremento de la resistencia a fretting y a fatiga [91] y acentuación de la tenacidad a fractura [92], así como de la resistencia a corrosión [93].

3.3.4 Descarga de plasma incandescente

El tratamiento por descarga de plasma incandescente es una técnica empleada para limpiar, activar la superficie y en algunos casos esterilizar el sustrato mediante la utilización de gas plasma a baja temperatura [81].

La técnica utiliza una corriente continua de plasma a baja presión (de ahora en adelante se denominará tratamiento de plasma). La muestra a la que se le aplica este proceso siempre estará cargada negativamente (cátodo). Se elige un electrodo de simetría cilíndrica como el de la Figura 11, en lugar de poseer simetría planar, para poder tratar piezas cilíndricas, como pueden ser los tornillos de los implantes dentales. El sustrato o la pieza se centra en el interior de dos cilindros de Ti. El cilindro interior, conectado a tierra o a un alto voltaje negativo, está eléctricamente aislado tanto de la muestra como del cilindro exterior. Si está conectado a tierra, se comporta como ánodo, dando lugar a un diodo. Si por el contrario, está conectado a un alto potencial negativo, produciendo un triodo.

Para evitar la contaminación debida al bombardeo de elementos externos hacia el sustrato, todo lo que quede a la vista de la muestra se fabrica de Ti. El tratamiento de plasma se lleva a cabo a través de una bomba de alto vacío que permite un sistema con presiones $<10^{-7}$ Pa. El uso de alto vacío conlleva minimizar la contaminación por gas residual, problema común sobre todo en superficies reactivas. Existen dos cámaras en el sistema conectadas a través de una válvula. El sistema de alto vacío está registrado por un ordenador, de modo que se pueden grabar los parámetros durante el proceso.

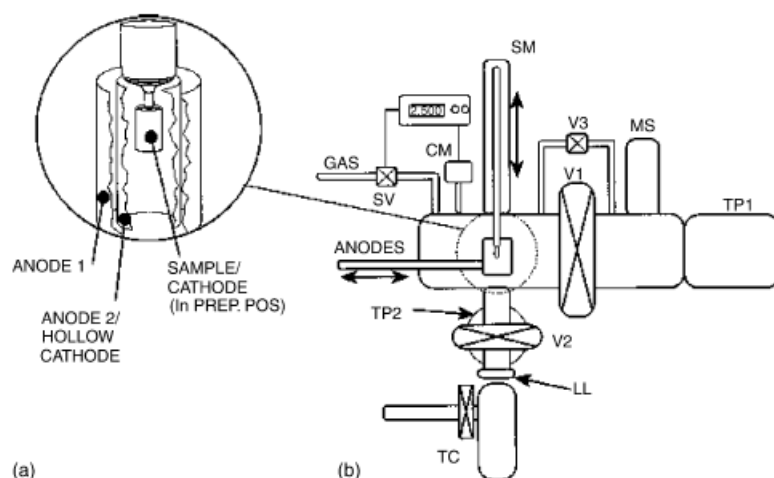


Figura 11.- Esquema del equipo utilizado para la descarga de plasma incandescente [94]

Las fuentes para impulsar esta técnica son dos: descarga magnetrónica y descarga por radio-frecuencia. La primera utiliza campos magnéticos conjuntamente con el cátodo, de modo que los iones pueden difundirse únicamente a través de colisiones y oscilaciones de plasma. Este tipo de descargas son muy eficientes. Por su parte, la descarga por radio-frecuencia consiste en aplicar una frecuencia de operación (13,65 MHz), con la cual sólo los electrones pueden seguir las variaciones temporales aplicadas por el potencial. De este modo el proceso se entiende como el movimiento del gas de electrones hacia delante y hacia atrás por la frecuencia aplicada, mientras los iones quedan estacionarios [94].

Las superficies expuestas son bombardeadas por electrones e iones durante la descarga de plasma incandescente. El número de los mismos que impactan con el material depende de los parámetros de ajuste del proceso.

La influencia de la descarga de plasma incandescente de nitrógeno, oxígeno y carbonitruros sobre la aleación de TiAlMn, ha sido estudiada. Estos tratamientos producen capas superficiales de carácter difusivo por las cuales se observa una alta dureza, buena resistencia al desgaste y a la corrosión, así como un incremento del límite de fatiga. Los mejores resultados son los mostrados al añadir carbonitruros [95].

Los resultados de los estudios llevados a cabo, en lo referente a la integración de osteoblastos, muestran que tras la aplicación de un proceso de este tipo a la superficie de implantes, la adhesión y la diferenciación de dichas células son posibles [96]. Otras investigaciones concluyen con datos que muestran que gracias a esta técnica, la cantidad de proteínas con secuencia de RGD absorbidas aumenta, derivando en un aumento de la adhesión, tanto de osteoclastos como de osteoblastos. Todo esto se debe al aumento de energía superficial que supone la descarga de plasma incandescente [97]. Por estos y otros estudios se ha considerado una técnica de modificación superficial prometedora dentro del campo de los biomateriales [98] [99].

3.4. Métodos electroquímicos

Los métodos electroquímicos se llevan a cabo, conectando un dispositivo metálico al polo positivo de un circuito eléctrico, para posteriormente sumergir el dispositivo en una solución electrolítica que contenga sustancias iónicas u oxidantes. Esta metodología requiere la incorporación de iones a la superficie del material

y la posible variación de propiedades finales de la misma [73]. Como características llamativas de este tipo de procesos resalta su relativa simpleza, así como su precio asequible. Podemos dividir estas técnicas en anódicas (anodizado convencional u oxidación por chispa anódica) o en catódicas (electroforesis o deposición catódica de hidroxiapatita).

3.4.1 Anodizado convencional

La técnica de anodizado convencional u oxidación anódica se utiliza para modificar la superficie del sustrato mediante una capa de espesor comprendido entre 10 nm y 40 μm de TiO_2 , además de la correspondiente adsorción e incorporación de aniones electrolíticos a dicha capa. Algunos estudios demuestran que mejora tanto la resistencia a corrosión, como la biocompatibilidad y la bioactividad (conductividad ósea) [73].

El presente proceso consiste en la formación de una capa de óxido en la superficie del ánodo, como consecuencia de la difusión de oxígeno que genera la corriente eléctrica tras la reacción del electrodo. Para generar el electrolito, se pueden diluir diferentes ácidos en agua destilada como ácido acético, sulfúrico o fosfórico, entre otros. En la Figura 12, se muestra un esquema del dispositivo para llevar a cabo este método de modificación superficial. En esta reacción redox, los iones de titanio y oxígeno se trasladan debido al campo eléctrico proporcionado por la energía externa que se aplica al proceso, creando la capa de óxido como resultado. El espesor de la capa es proporcional al voltaje aplicado, siguiendo una ley del tipo $d = k U$, siendo k una constante de valor comprendido entre 1,5 y 3 nm/V.

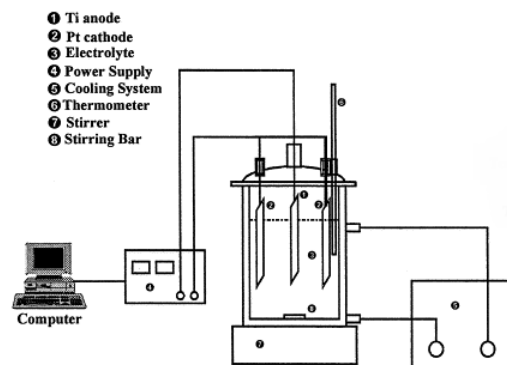


Figura 12.- Esquema de dispositivo de anodización [167]

El sistema de modificación superficial, obtiene superficies con microporosidad uniforme. Además, se ha observado que en aleaciones de titanio modificadas mediante este procedimiento, se mejora su comportamiento frente a la corrosión y las propiedades anticorrosivas del material empeoran con el aumento del voltaje [100].

El anodizado, por otro lado, es usado para generar en la superficie de los sustratos topografías regulares con nanotubos de óxido, lo que beneficia la adhesión de las futuras capas de hidroxiapatita proporcionando así un aumento del área específica para la nucleación de fosfato cálcico. Como resultado, se mejora la oseointegración del hueso y la vida del implante mediante el decremento del fallo en la interfase [101] [102].

3.4.2 Oxidación por chispa anódica

La oxidación por chispa anódica también es conocida como oxidación por plasma electrolítico o por microarco. Es un tipo de oxidación anódica en el que se supera el voltaje de ruptura límite, generando una corriente de gas en el electrolito que muchas veces finaliza con chispas. Este método consigue una capa más porosa de óxido y menos uniforme.

La presente técnica es novedosa y con ella se produce el depósito de recubrimientos cerámicos sobre la superficie de metales, como el titanio o el aluminio. Dichos metales normalmente están protegidos mediante finas capas de óxido dieléctrico firmemente adheridas, capaces de resistir el paso de corriente en dirección anódica (de negativo a positivo).

La aplicación de un voltaje asimétrico y alterno entre el ánodo y el cátodo se produce en los procesos de oxidación por chispa anódica. El ánodo (metal) se encuentra inmerso en una solución acuosa, de manera que una vez aplicado dicho voltaje, se produce un fenómeno de descarga eléctrica del ánodo en la solución (se han alcanzado de este modo temperaturas cercanas a 10 000 K y presiones locales de cientos de bares).

La utilización de este proceso, puede sinterizar recubrimientos multicapa de alta microdureza, fuerte adhesión, además de elevados niveles de resistencia a la tracción y al desgaste [81].

Los estudios llevados a cabo aseguran que el tiempo de oseointegración de los implantes tratados con oxidación por chispa anódica, se reduce si se emplean soluciones que contengan calcio y fósforo. Además, se observan buenos resultados cuando se estudia la interacción entre sustratos tratados con esta técnica y células presentes en fluidos humanos [103]. Por su parte, en estudios con fluidos biológicos donde se induce la generación de hidroxiapatita sobre la superficie, estos sucesos no se observan si el tipo de oxidación es la anodización convencional [81].

3.4.3 Electroforesis

La electroforesis es el fenómeno eléctrico que aparece en las dispersiones coloidales caracterizado por la adquisición de carga eléctrica de estas partículas en suspensión, que se manifiesta por su migración hacia los electrodos sumergidos en él. Los sólidos suelen poseer carga negativa y emigran hacia el ánodo (anaforesis), mientras que los colorantes básicos (hidróxidos en forma de solución y coloides) suelen poseer carga positiva y emigran hacia el cátodo (cataforesis) [104].

Las partículas de hidroxiapatita han de encontrarse suspendidas con tamaños adecuados, como explica la definición general del proceso. El tamaño ha de ser tal, que las partículas se mantengan en suspensión durante el tiempo que dure el recubrimiento. Otra característica a controlar será el pH de la solución, de modo que las partículas de hidroxiapatita adquieran carga positiva y se depositen en el cátodo de titanio bajo el efecto del campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser de voltaje constante o dinámico [105]. Una clara desventaja de este proceso es la necesidad de un postproceso de sinterización del recubrimiento a una temperatura de 800 °C.

Algunos estudios realizados a aleaciones de titanio muestran cómo un recubrimiento de hidroxiapatita depositado mediante electroforesis incrementa la resistencia a corrosión del sustrato [106] y otras propiedades. Se puede extraer de la literatura que la influencia sobre la oseointegración de los implantes depende más de la elección del material con el que se recubre que de los parámetros de la electroforesis.

El atractivo de la deposición electroforética de hidroxiapatita en el campo de los biomateriales reside en su simpleza y bajo coste. Entre las ventajas de esta técnica podemos encontrar la generación de recubrimientos de espesor uniforme, la capacidad de recubrir muestras con formas complicadas y la facilidad del control de la composición química [107]. Estos recubrimientos tienen una fuerte adhesión a los sustratos y se suelen componer de fases puras.

3.4.4 Deposición catódica electroquímica

El proceso de deposición catódica electroquímica se genera recubrimientos de fosfato cálcico sobre un cátodo de titanio a partir de un baño que contiene iones fósforo y calcio disueltos. Este proceso se caracteriza por llevarse a cabo a temperatura ambiente, confiriendo un gran amoldamiento del recubrimiento a la forma del sustrato [108]. Estos recubrimientos muestran un buen control de la cristalinidad bajo condiciones ambiente y un tiempo de reacción corto, pudiendo obtener además espesores menores de 1 µm. La reducción del espesor de la capa, deriva en un aumento de la resistencia ante la deslaminación que ha sido observada en recubrimientos más gruesos [109].

Las variables principales de este proceso son las concentraciones de calcio y fósforo en el electrolito, el pH del electrolito, la densidad de la corriente catódica, el tiempo, la temperatura del proceso y la presión. En función de dichos parámetros se genera una capa de fosfato cálcico con unas propiedades determinadas [107].

Las principales reacciones catódicas involucradas en este tipo de deposición son la reducción de hidrógeno y oxígeno, dependientes ambas del pH del baño. Si el pH es alto, se produce la reducción de oxígeno para producir iones hidróxido en las inmediaciones del cátodo. De este modo se generan reacciones que desembocan en un aumento del pH local cerca del cátodo. Así, los iones de calcio se dirigen hacia el sustrato (cátodo) mediante el campo eléctrico.

La sustitución del proceso de vaporización térmica por plasma, se ha estudiado en este campo. En primera instancia, se observa como resultado un aumento de la adhesión a las muestras de titanio gracias a la capa de recubrimiento y, posteriormente, que esta adhesión se ve favorecida por una rotación del material que se quiere modificar (no a alta velocidad, ya que eso ocasionaría la precipitación de la capa) [110].

3.5. Métodos químicos

Los métodos químicos engloban en un principio los tratamientos químicos, los electroquímicos y los bioquímicos. Sin embargo, debido a la gran utilización de los métodos electroquímicos y su desarrollo, podemos estudiarlos como un grupo aparte. Por lo tanto, las técnicas que se explican a continuación están basadas en reacciones tanto químicas como bioquímicas en la interfase substrato-solución, es decir, en la solución en sí.

El objetivo principal de la utilización de estos procedimientos es incrementar la biocompatibilidad del material al que se le aplique, su bioactividad y su conductividad ósea. Además, se pretende aumentar la resistencia ante corrosión y evitar la contaminación de las muestras [73].

3.5.1 Deposiciones de sol-gel

La reacción química en esta técnica se produce directamente en la solución, no en la interfase entre la superficie del substrato y del gel. Se denomina sol a las partículas coloidales solidas en suspensión en el interior de un líquido, mientras que el gel es una sustancia con una estructura externa en fase sólida, rodeando una fase líquida [111].

Dentro de este procedimiento se distinguen cinco etapas [81]:

(1) Hidrólisis y policondensación

El término hidrólisis se refiere generalmente a reacciones en las que interviene el agua y donde se producen dos o más compuestos, ninguno de los cuales contiene todos los componentes de las sustancias reaccionantes. En la hidrólisis se rompe necesariamente un enlace entre dos átomos. Para esta técnica de modificación superficial, se suelen utilizar metales alcóxidos (MOR), donde M es metal, O es oxígeno y R un grupo alcalino. Normalmente, este compuesto se encuentra disuelto en alcohol y se hidrata añadiendo agua [112]. Las moléculas hidratadas parcialmente se pueden unir mediante una reacción de condensación, pudiendo incluso reaccionar con una molécula alcóxida. Cuando este proceso se ha llevado a cabo un número de veces considerablemente alto, se forma una región de M-O-M interconectados, que responden en forma de partículas coloidales o como sol.

(2) Gelación

Las partículas coloidales obtenidas en la fase anterior se van uniendo de forma gradual, hasta convertirse en una red tridimensional. Si el tamaño de dicha red alcanza nivel macroscópico, de manera que se extiende por toda la solución, esa molécula pasa a llamarse gel y el proceso gelación. Dicho proceso también se puede producir mediante una evaporación rápida del disolvente. En general, la transmisión de sol a gel es un proceso gradual que conlleva la variación de propiedades físicas, como por ejemplo el aumento de la viscosidad.

(3) Envejecimiento

La estructura y propiedades del gel pueden aumentar o disminuir según la variación que se produzca en la red tridimensional durante el endurecimiento. La policondensación continúa durante esta etapa, con la disolución y reprecipitación de monómeros y oligómeros.

(4) Deshidratación

Al mismo tiempo, el gel húmedo pasa a ser un gel seco, con la consecuente disminución de tamaño. De cara a controlar las tensiones y deformaciones en el gel, el proceso de deshidratación debe estar cuidadosamente controlado.

(5) Densificación y cristalización

La mayoría de los geles son amorfos incluso tras la deshidratación, pero muchos cristalizan cuando se calientan. Si el objetivo del proceso es generar una capa cerámica libre de poros, es necesaria la aplicación de calor al gel para producir un incremento de temperatura suficiente de modo que se induzca la sinterización.

Las capas finas de sol-gel normalmente se generan mediante recubrimiento centrífugo o por inmersión. El recubrimiento centrífugo consta de 4 etapas (deposición, giro, inversión del giro y evaporación). Sin embargo, el procedimiento más usual para aquellos substratos cuya forma sea más compleja es el recubrimiento por inmersión. En este proceso, la muestra se sumerge en la solución que contiene los precursores, para más tarde ser extraída a velocidad constante con la ayuda de un motor normalmente. El drenaje gravitacional y la

evaporación del disolvente, acompañados por reacciones de condensación, dan lugar a la deposición de una fina capa sólida.

El presente método, se utiliza generalmente para la deposición de recubrimientos cerámicos de espesores en torno a 10 μm o menores. En comparación con otras técnicas convencionales de deposición de capas finas, la técnica de sol-gel proporciona un mejor control en lo referente a la composición química, la microestructura de la capa, homogeneidad del recubrimiento, reducción de la temperatura de densificación y la necesidad de equipos menos complicados y más asequibles económicamente.

Existen diferentes materiales a partir de los cuales se generan las capas mediante deposición sol-gel como es el caso del óxido de titanio, fosfonato cálcico, compuestos de óxido de titanio e hidroxiapatita o sílica. A continuación se nombran algunas de las características más llamativas para cada material.

La capacidad para inducir crecimiento óseo se puede destacar del TiO_2 (precipitación de hidroxiapatita sobre el recubrimiento) en fluidos corporales simulados [113], así como impulsar la oseodiferenciación de células [114]. Además, se está combinando con post-tratamientos ácidos de cara a aumentar la oseointegración de la polietilenocetona (nuevo biomaterial en estudio) [115]. En lo que respecta al **fosfato cálcico**, se ha visto como el aumento del crecimiento óseo se debe a las reacciones químicas de esta capa y no a la topografía tras ciertos estudios in-vivo de implantes en el cóndilo femoral de conejos [116]. Las **capas compuestas tanto por hidroxiapatita como por óxido de titanio** han sido ideadas para suplir la baja adhesión al sustrato que muestran las capas de hidroxiapatita, así como la limitada bioactividad del TiO_2 [117]. En particular, este tipo de recubrimientos también ayudan a la diferenciación de osteoblastos y mejoran la interacción del implante con los mismos [118]. Por último, en lo que referente a recubrimientos de **sílica** a través de esta técnica, se han realizado estudios que demuestran que el pH que se consigue en la interfase con este tipo de capa superficial hace posible la nucleación y crecimiento de apatita [119]. Además, mediante la técnica de inmersión se obtienen excelentes propiedades entre las que destacan una alta adhesión al sustrato metálico y una alta hidrofobicidad, lo que implica que se puedan mejorar las resinas dentales, mitigar la liberación de iones del metal y reducir los niveles de placa acumulada en los dispositivos intraorales [120]. Ciertos estudios demuestran que este tipo de recubrimiento es capaz de aumentar la velocidad con la que se mineraliza el hueso [121]

3.5.2 Deposiciones mediante vaporización química

La deposición por vaporización química (CVD) es un proceso que involucra reacciones químicas entre la fase gaseosa y la superficie de la muestra, dando lugar a un compuesto no volátil sobre el sustrato. Se diferencia de la deposición por vaporización física, que normalmente utiliza técnicas de evaporación y bombardeo, en que esta última no implica reacciones químicas [26].

A partir de este método se han desarrollado diferentes técnicas como la deposición por vaporización química a presión atmosférica (APCVD), la deposición por vaporización química asistida por plasma (PECVD), la deposición por vaporización química a baja presión (LPCVD) y la deposición por vaporización química asistida por láser, en las que se combinan aspectos tanto físicos como químicos [122].

En todo proceso de CVD tienen lugar los siguientes pasos (Figura 13):

- (1) Transporte convectivo y difusivo de los reactivos existentes desde el gas de entrada hacia la zona de reacción.
- (2) Reacciones químicas en la fase gaseosa que den lugar a nuevos reactivos y subproductos.
- (3) Transporte de los reactivos iniciales hacia el sustrato.
- (4) Adsorción (química y física) y difusión de estas especies por la superficie del sustrato.
- (5) Reacciones heterogéneas catalizadas por la superficie dando lugar a la formación de capas.
- (6) Desorción de los subproductos volátiles tras las reacciones superficiales.

- (7) Transporte convectivo y difusivo de los subproductos de las reacciones para alejarlos de la zona de reacción.

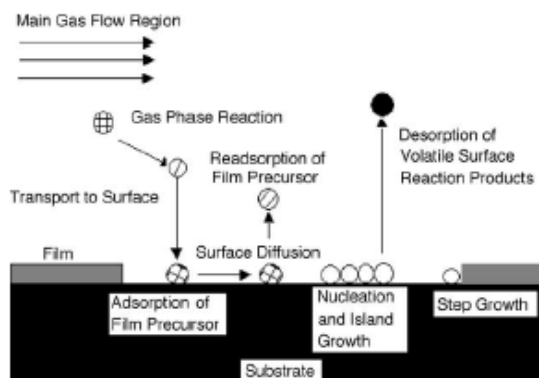


Figura 13.- Esquema de los diferentes procesos durante el crecimiento del recubrimiento por CVD [26]

El objetivo de esta técnica es mejorar la resistencia al desgaste del implante, la resistencia a corrosión y la compatibilidad con la sangre. Para ello, se emplean capas de espesor cercano a 1 μm de TiN, TiC, TiCN, diamante o carbono adiamantado⁶.

El recubrimiento de sustratos con diamante mediante CVD tiene un gran potencial como biomaterial debido a que combina fortaleza, tenacidad a fractura, bajo coeficiente de fricción y alta resistencia química si se le compara con otros recubrimientos realizados con esta técnica. La aparición de altas tensiones de compresión y de baja adhesión es consecuencia directa de las diferencias de dilatación térmica entre el diamante y el titanio [123]. Para remediar dicho inconveniente se puede realizar un arenado previo a la deposición o intercalar una capa de TiC. El recubrir el implante de diamante mediante deposición por vaporización química genera una capa saturada de hidrógeno, disminuyendo la fricción proveniente de la superficie afilada del diamante, aumentando su biocompatibilidad [124] y no mostrando ni en in vitro ni en in vivo efectos negativos sobre el crecimiento y división celular sobre sustratos de titanio [125].

La tendencia de los últimos años es combinar esta técnica de modificación superficial con otros procedimientos, como por ejemplo deposición electroquímica de hidroxiapatita (incrementando de este modo la proliferación celular sobre el implante) [126] o generar una capa de nanocristales de diamante mediante CVD [127]. Los resultados podrían ser utilizados para el desarrollo de implantes para remplazo neuronal [128].

3.5.3 Métodos bioquímicos

Los métodos bioquímicos de modificación superficial utilizan biomoléculas para alterar la respuesta del tejido y las células, ya que son el modo más directo de influenciar las interacciones entre el implante y sus proximidades. A diferencia del resto de procedimientos, este tipo de técnicas intenta inducir respuestas específicas de células y tejido por medio de péptidos superficiales inmovilizados, proteínas o factores de crecimiento, presentando un gran potencial. Una de sus ventajas es que actúan de manera directa, es decir, no alteran otras características para inducir una respuesta biológica, simplificando de este modo la secuencia de procesos para llegar a tal fin [129].

Entre los péptidos bioactivos se incluyen las secuencias de aminoácidos Arginina-Glicina-ácido Aspártico (RGD), cuya función es la adhesión celular, y Lisina-Arginina-Serina-Arginina (KRSR), cuyo objetivo es la adhesión de osteoblastos, entre otros. Los péptidos RGD, conocidos como la secuencia más corta reconocible de células, actúan sobre las proteínas extracelulares.

Los presentes procedimientos están relacionados con la adsorción, retención y liberación de biomoléculas. El modo más simple de adsorción por la superficie del implante es mediante la inmersión del mismo en una solución con biomoléculas. Al no tener el titanio capacidad para anclar estas biomoléculas a su superficie, se propone el anclaje a su superficie de órgano-silanos, órgano-fosfatos o productos químicos fotosensibles con

⁶ El carbono adiamantado es una forma metaestable de carbón amorfo, siendo un material duradero, resistente a corrosión y a desgaste para implantes biomédicos. Se ha demostrado su excelente biocompatibilidad en aplicaciones ortopédicas y cardiovasculares [125].

grupos terminales activos (tiol-, amino-, carboxil-, o epoxi-) con capacidad para reaccionar con las biomoléculas [130], mediante distintos métodos. Entre ellos encontramos: silanización (consistente en la deposición de alcóxidos sobre superficies oxidadas) [131], monocapas autoensamblables y tratamientos por plasma, que tratan de ligar las biomoléculas a la superficie del titanio a través de enlaces covalentes [132]. Dichas biomoléculas inmovilizadas, han de interactuar con las células aledañas durante un tiempo para iniciar los procesos celulares. Aunque se sabe que la concentración de biomoléculas ha de sobrepasar un umbral para activar a las células, se sigue investigando acerca de valores exactos de tiempo de exposición y concentración para llegar a la respuesta de células y tejidos óptima [133].

Por otro lado, los factores de crecimiento tienen influencia sobre oseoinducción y la actividad celular del hueso. Dichos factores de crecimiento son proteínas que sirven como señalización para las células y son secretados por células que actúan para llevar a cabo una acción específica. Así, cuando el factor de crecimiento alcanza su célula objetivo, induce una señal intracelular mediante el sistema de transducción, produciendo una respuesta biológica. De esta forma, los factores de crecimiento liberados sobre la superficie de un implante incrementan la actividad de los osteoblastos del tejido óseo, por lo que favorecen la regeneración ósea [134].

La fotoquímica también es utilizada para injertar biomoléculas en la superficie de la prótesis y controlar su liberación. Actualmente se desarrolla la posibilidad de controlar la emisión de biomoléculas a través de un recubrimiento adecuado, de manera que actúe como conexión entre ellas y el sustrato (etilvinil acetato, ácido polilactidocoglicoide y colágeno así como el fosfato cálcico con estructura microporosa).

El tresil cloruro activado se ha desarrollado como una nueva técnica bioquímica para inmovilizar las moléculas en la superficie del titanio. Consiste en dejar caer el tresil cloruro directamente sobre la superficie del sustrato sin disolvente. Gracias a esto, cuando se sumerge el implante dentro de la solución con proteínas o péptidos, se aumenta la reactividad respecto a los grupos amino contenidos en las proteínas [135].

Las superficies modificadas biológicamente extraen el conocimiento sobre biología para guiar a las respuestas tanto de células como de tejido, por lo que están cargadas de gran potencial. Es importante ser conscientes de que estas técnicas aún se encuentran en fase de desarrollo.

3.5.4 Tratamientos mediante ataque químico

El procedimiento de modificación superficial de titanio y sus aleaciones mediante ataque químico se basa fundamentalmente en la generación de reacciones químicas en la interfase entre el titanio y la solución. Los procesos más utilizados para llevar a cabo este método los podemos clasificar según el tipo de compuesto que intervenga en la reacción. Dentro de dichos procesos encontramos los realizados gracias a peróxido de hidrógeno, soluciones alcalinas o soluciones ácidas. En general, los objetivos que se persiguen cuando se elige esta técnica para la transformación de la topografía de los sustratos son por la eliminación del óxido y posibles contaminantes presentes en la superficie y la mejora de la biocompatibilidad, bioactividad y conductividad ósea.

(1) Ataque químico mediante peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

Al tratar la superficie del titanio con agua oxigenada se origina una reacción química tras la cual se produce peróxido de titanio en gel [136]. Consecuentemente, la bioactividad de nuestro implante aumenta, puesto que dicho gel induce la formación de apatita cuando se introduce en fluido corporal simulado [137]. El grosor de la capa de gel depende linealmente de la duración del ataque químico, siendo la porosidad inversamente proporcional al tiempo de inmersión de la muestra en el peróxido de hidrógeno. Se forma una estructura de doble capa compuesta por una fina y densa capa interna (<5 nm) y una capa externa, cuya porosidad se ajusta a una escala submicrométrica [138].

La nucleación de apatita tiene lugar preferentemente en el interior de las grietas de las capas más gruesas de gel de óxido de titanio. Dichas capas hacen posible la deposición de cantidades mayores de apatita en comparación con las finas, tras la inmersión durante un día en el fluido biológico simulado. Si se aumenta dicho tiempo a dos días, se observa como la superficie del sustrato queda completamente recubierta de apatita, independientemente del espesor de la capa de gel [139].

(2) Ataque químico mediante solución alcalina

El presente método hace posible la formación de una capa de hidroxiapatita ósea biológicamente activa sobre la superficie de materiales cerámicos bioactivos. El tratamiento alcalino y térmico consiste en sumergir el sustrato en una solución de hidróxido sódico (NaOH) o potásico (KOH) durante 24 horas, y se limpia. Posteriormente, los sustratos son secados, para finalmente elevar su temperatura entre 600-800 °C durante 1 hora. El aumento de temperatura tan acusado deberá ser llevado a cabo con presiones controladas, ya que de lo contrario el titanio tenderá a oxidarse.

La capa de titanato de sodio que se forma comienza a liberar iones Na^+ al fluido cercano, mediante el intercambio con los iones H_3O^+ existentes en el fluido para formar TiOH . Las moléculas de TiOH interaccionan inmediatamente con los iones de calcio disueltos en el fluido, formándose titanato de calcio. A medida que los iones de calcio se acumulan sobre la superficie, ésta gana carga positiva de forma gradual. Como resultado, las cargas positivas atraen al fosfonato disuelto en los fluidos biológicos, dando lugar a fosfonato cálcico amorfo. Puesto que la apatita es la fase estable en el organismo humano, el fosfonato de calcio se transforma espontáneamente en dicho material.

Con este tipo de ataque mediante microscopía óptica es posible la visualización de grietas generadas en el sustrato una vez transcurrido el proceso. Tras los ensayos *in vitro* se aprecia como las capas finas y suaves muestran mejor estabilidad física y adhesión ósea que las gruesas y toscas [140]. Se observa además cómo la hidroxiapatita se deposita tanto en el exterior como en el interior de los poros superficiales de los implantes, lo que supone la capacidad de inducir crecimiento de tejido en el interior de los poros [141]. Recientes investigaciones acerca de este tratamiento, tienden a combinarlo con técnicas electroquímicas para mejorar las propiedades finales de los sustratos, buscando un aumento de la adhesión al hueso mientras se crea una capa de óxido suficiente para mejorar la bioactividad [142].

(3) Ataque químico mediante solución ácida

El presente tipo de tratamiento químico, en mucha bibliografía aparece erróneamente clasificado como técnica de limpieza previa a otro proceso de modificación superficial, con la que se elimina el óxido y la contaminación que pueda aparecer sobre los materiales a modificar [73] [81]. Sin embargo, al profundizar en el estudio de este método se obtiene información que, lejos de apuntar a esta dirección, subraya las virtudes de esta técnica como vía económica y efectiva de bioactivar implantes.

Al principio, esta técnica se combinaba con el arenado para conseguir mejores resultados en lo que a contacto con el hueso se refiere, aumentando la formación del mismo sobre la superficie del implante [143] [144]. Sin embargo, distintos estudios han rechazado compaginar ambos procesos por haber observado la inclusión de pequeñas partículas procedentes del arenado en el material del implante, convirtiéndose en una de las causas del debilitamiento del tejido [145]. A raíz del suceso anterior, se encamina el estudio de ataques químicos ácidos hacia nuevas técnicas en las que se persiguen los mismos objetivos de manera autónoma, sin involucrar un segundo método de modificación superficial que pueda adherir partículas ajenas al implante [146].

El objetivo es obtener micro-rugosidades en la superficie atacada, promoviendo una rápida oseointegración. Se ha demostrado que los implantes atacados con ácido presentan una mayor resistencia a la extracción mediante par inverso frente a los tratamientos mecánicos. Mayores fuerzas de extracción se traducen en un mayor contacto entre el hueso y el implante, implicando una mejor oseointegración [147].

El ataque químico se puede definir como un método de eliminación de material, a través del cual se crean “hoyos” en la superficie del material tratado. Es una técnica de particular interés puesto que una superficie microestructurada (una rugosidad fina con hoyos en torno a 1-3 μm de tamaño y una de mayor rugosidad que alcanza valores que rondan los 6-10 μm), parece mejorar la integración endógena temprana y la estabilidad del implante [148].

Ciertos estudios han comparado los efectos del ataque químico ácido con los originados al combinar recubrimientos de fosfato. Se ha obtenido existencia de osteoblastos cercanos a los ambos implantes, un contacto similar entre el implante y el hueso y una mayor deposición de mineral sobre la muestra sin recubrimiento [149].

Durante el desarrollo de este método de modificación superficial, se han utilizado diferentes soluciones para conseguir el objetivo perseguido. Una de las mezclas más novedosas y económicas está basada en una solución de ácido fosfórico y fluoruro de sodio, con la cual, el titanio obtiene menores niveles de hidrógeno mientras se

aumenta la deposición de fosfonato cálcico. Se alcanzan de esta forma rugosidades similares a las obtenidas mediante otras soluciones convencionales [150].

La introducción de otro avance método es la utilización de un tratamiento con ácido nítrico y otro tratamiento ácido mixto para conseguir depositar hidroxiapatita biomimética. Se emplean temperaturas menores y tiempos menores al emplear el tratamiento mixto que empleando ácido nítrico, realizando una modificación superficial alternativa al tratamiento alcalino [151] [152].

Los tratamientos químicos ácidos no generan topografías superficiales estándares, es decir, se obtienen diferentes perfiles de rugosidad, así como diferentes manifestaciones en la superficie (huecos, grietas, islas,...) según la variación de los distintos parámetros. El tratamiento previo, composición del ácido al que se expone la muestra, temperatura del ácido, post-tratamiento o tiempo de exposición al ácido son las variables principales a controlar en el proceso [150]. Algunos estudios aseguran que si se ataca con la misma temperatura, la superficie mantendrá el aspecto irregular. Dichas irregularidades crecen en tamaño y profundidad cuando aumenta el tiempo de ataque. Por tanto, es la temperatura la que influye de manera determinante sobre la rugosidad media [153].

Aunque ciertos estudios parecen indicar la influencia de la variación de determinados parámetros a la superficie atacada del material, el campo a investigar es muy amplio aún. En esto se basa la parte experimental de este proyecto, tratando de profundizar en el efecto de algunos de los parámetros de esta técnica, como son el tamaño de poro y el tiempo de ataque químico sobre el mismo.

4 MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

“La diferencia entre ganar y perder a menudo consiste en no abandonar”.

- Walt Disney -

4.1 Materiales

Los materiales de los que se parte para la realización de este trabajo fin de grado son los siguientes:

4.1.1 Polvos de titanio

El polvo de titanio utilizado en la fabricación de los compactos ha sido obtenido mediante un proceso de hidrogenación / deshidrogenación y su fabricante es SE-JONG Materials Co. Ltd., Corea. La designación del polvo es Ti-325mesh, su pureza y los elementos que presenta en trazas se encuentran especificados en la Tabla 3. Comparando los contenidos de impurezas con las especificaciones de la ASTM B265-06a se observa que se asemejan a los valores establecidos para el grado IV, aunque en este caso superan ligeramente los máximos especificados en dicha norma [154]

Pureza Ti	O	N	Fe	Si	Otros
>99,5	<0,45	<0,08	<0,038	<0,035	0,003 Mg 0,0006 Mn

Tabla 3.- Composición en tanto por ciento en peso (%p/p) de los elementos presentes en los polvos de titanio.

La norma ASTM F67-00 define cuatro grados de titanio para su aplicación biomédica. La composición química de cada grado se especifica en la Tabla 4.

Tipo Ti c.p.	Nmáx	Cmáx	Hmáx	Femáx	Omáx	Ti
Ti c.p. Grado I	0,0300	0,1000	0,0125	0,2000	0,1800	Balance
Ti c.p. Grado II	0,0300	0,1000	0,0125	0,3000	0,2500	Balance
Ti c.p. Grado III	0,0500	0,1000	0,0125	0,3000	0,3500	Balance
Ti c.p. Grado IV	0,0500	0,1000	0,0125	0,5000	0,4000	Balance

Tabla 4.- Composición química (% en peso) de los cuatro grados de Ti c.p. existentes para las aplicaciones biomédicas.

Una vez analizada la composición de los polvos de titanio empleados en la fabricación de los compactos, se pueden clasificar como Ti c.p. de grado IV según las especificaciones de la norma ASTM F67-00. En esta norma

se recogen también las propiedades mecánicas requeridas para cada grado, dichas propiedades se muestran en la Tabla 5. Adicionalmente, para el titanio macizo la resistencia a la compresión es de 650 MPa.

Tipo Ti c.p.	Resistencia a la tracción mín. [MPa]	Límite elástico al 0.2% mín. [MPa]	Elongación en 4D mín. [%]
Ti c.p. Grado I	240	170	24
Ti c.p. Grado II	345	275	20
Ti c.p. Grado III	450	380	18
Ti c.p. Grado IV	550	483	15

Tabla 5.- Propiedades mecánicas exigidas a los diferentes grados de Ti c.p. para aplicaciones biomédicas.

La caracterización del polvo de titanio incluye el estudio de su granulometría, su morfología y su microestructura.

A. Morfología y microestructura

La forma de las partículas es muy irregular y la rotura frágil de las mismas no ha implicado bordes facetados, sino con muchos salientes y arrugas. Cabe señalar también que las partículas aparecen agrupadas, las pequeñas unidas a algunas de mayor tamaño.

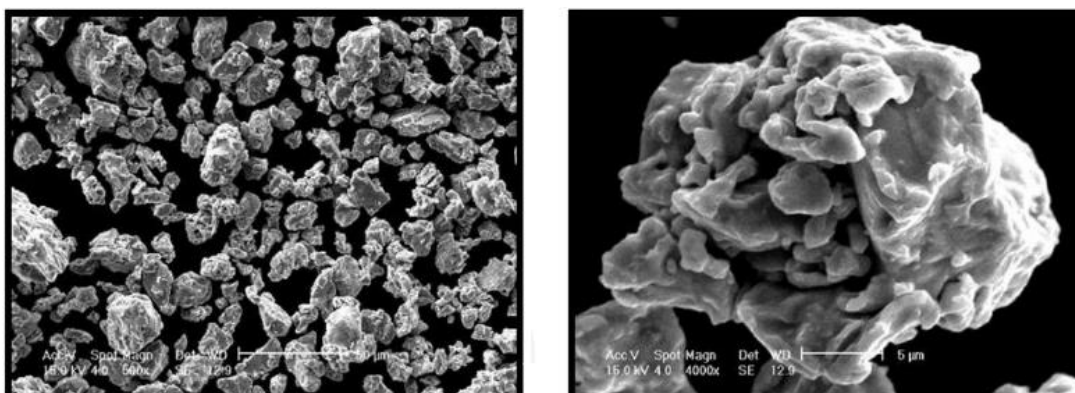


Figura 14.- Morfología de los polvos de Titanio SE-JONG 4 obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

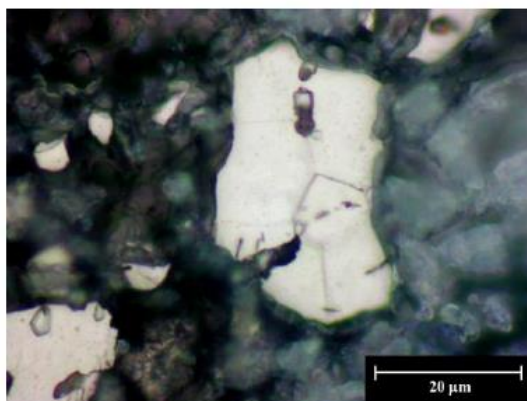


Figura 15.- Microestructura de los polvos de Titanio SE-JONG 4.

B. Granulometría de los polvos de Ti c.p.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** presenta la distribución Gaussiana usando difracción láser (Malvern, Mastersizer 2000) para la medición de la granulometría del polvo de titanio.

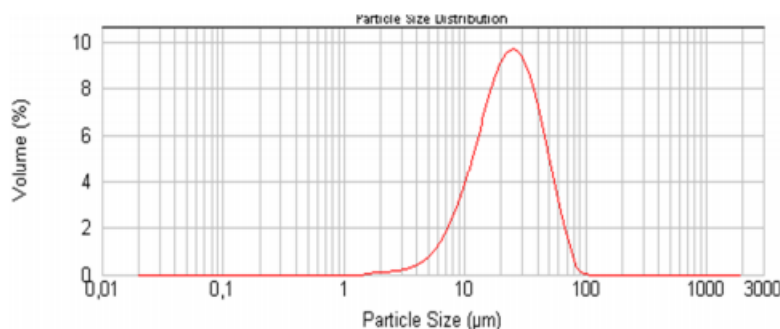


Figura 16.- Distribución granulométrica del polvo de titanio SE-JONG 4.

El estudio de la granulometría de los polvos de titanio muestra: un 10 % de las partículas posee un diámetro inferior a 9.7 µm, un 50 %, inferior a 23.3 µm y un 90 %, inferior a 48.4 µm y un D[4,3] de 59 µm.

4.1.2 Polvos de bicarbonato de amonio

La fabricación de los compactos se lleva a cabo utilizando como espaciador polvo de bicarbonato de amonio. El bicarbonato de amonio empleado corresponde con el suministrado por Alfa Aesar, con una pureza del 99.9%. Sus propiedades más representativas se encuentran en la Tabla 6.

Fórmula	Densidad [g/cm ³]	Punto de fusión [°C]	Sensibilidad
(NH ₄)HCO ₃	1,6	620 subl.	Soluble en agua fría. Se descompone con el agua caliente. Insoluble en alcohol y acetona.

Tabla 6.- Propiedades del bicarbonato de amonio.

A. Morfología de los polvos en estado de recepción

La imagen tomada por SEM muestra cómo las partículas presentan una forma sin excesivas irregularidades y con bordes facetados. Esto se debe a la estructura cristalina del bicarbonato de amonio (Figura 17).

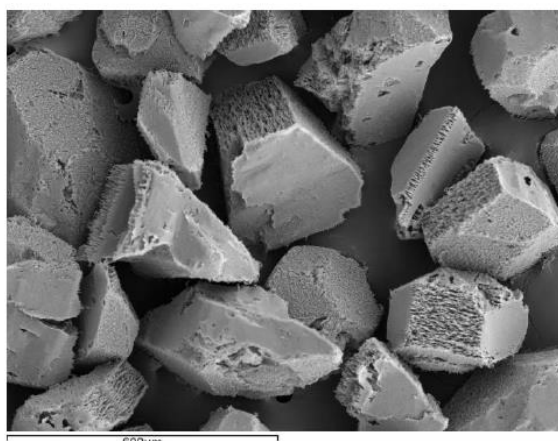


Figura 17.- Morfología de los polvos de bicarbonato de amonio obtenida mediante SEM.

B. Tamizado

La búsqueda tanto del crecimiento del hueso hacia el interior de los implantes (*ingrowth*), como de la infiltración de posibles recubrimientos sin perder resistencia mecánica por tener poros demasiado grandes, hace necesario diferenciar el tamaño de espaciador a utilizar. Por tanto, el polvo de bicarbonato se tamiza de forma que se obtienen 3 rangos distintos de tamaños de partícula, quedando lo más uniforme posible. Los rangos son de 100 μm a 200 μm , de 250 μm a 355 μm y de 355 μm a 500 μm .

El tamizado comienza agitando los polvos de NH_4HCO_3 para conseguir homogeneizar y desapelmazar las posibles aglomeraciones de la cantidad de espaciador deseada. El objetivo de esta acción es la realización de un buen tamizado posterior, ya que si existe unión entre varias partículas, el último tamiz por el que pasarán no se corresponderá con su verdadero tamaño. Si esto sucediera, el tamaño de poro de los substratos obtenidos no concordaría con el rango establecido.

Para agitar los polvos, se comienza por pesar la cantidad de polvo que se desea tamizar y se vierte en un frasco. Se cierra dicho frasco y con cuidado se posiciona en la túbula. Se acciona la máquina girando la rueda de la izquierda y se deja mezclar durante 40 minutos.



Figura 18.- Túbula.

Los tamices necesitan ser limpiados antes de usarlos para eliminar cualquier partícula que haya podido quedar encajada durante tamizados anteriores. De este modo se impide que los substratos se contaminen. Dicha limpieza se realiza mediante ultrasonidos. Se comprueba que el agua del baño esté limpia, si no es el caso, se reemplaza por agua nueva. Una vez el equipo esté en condiciones adecuadas, se introduce cada tamiz por separado durante 10 minutos, tras los que se seca concienzudamente para evitar que los polvos de espaciador queden adheridos a las paredes del tamiz. La tapadera (tamiz ciego) se esteriliza con alcohol, un secado basto con papel y un segundo secado mediante el uso de un secador.



Figura 19.- Ultrasonidos.

Una vez que todos los tamices se hayan limpiado y secado correctamente, se colocan los de 100 μm , 200 μm , 250 μm , 355 μm y 500 μm en el vibrador en el orden correspondiente para obtener los polvos en los rangos deseados (100-200 μm , 250-350 μm y 355-500 μm) y por último se posiciona la tapadera para evitar perder las partículas durante la vibración. Se agarran los tamices mediante dos mordazas, con el fin de que queden bien sujetos. Se vierten los polvos de bicarbonato de amonio en el tamiz superior y se enciende el vibrador, que ha de funcionar durante 10 minutos.



Figura 20.- Tamizado.

A continuación, se procede a la clasificación de los polvos de bicarbonato de amonio obtenido en los diferentes tamices en sus rangos correspondientes y se colocan en recipientes separados. La Tabla 7 contiene las proporciones que se obtienen de cada rango de tamaño de partícula a partir del polvo en estado de recepción al tamizar.

Rango de Tamaño	%
< 100 μm	13,3
100 - 200 μm	28,9
200 - 250 μm	5,4
250 - 355 μm	22,2
355 - 500 μm	21,6
> 500 μm	7,7

Tabla 7.- Proporciones de los diferentes rangos de tamaño en 100 g de polvo de bicarbonato en estado de recepción.

C. Morfología de los distintos rangos de NH_4HCO_3

La forma alargada de los granos puede ocasionar cierto error en cuanto a los resultados de tamaño de grano obtenidos en la granulometría y el tamaño de los granos según el tamizado. Esto se debe a que un grano con un determinado tamaño medio pero con una forma muy alargada puede pasar a un tamiz de menor tamaño si se sitúa con la cara de menor tamaño perpendicular al tamiz. Por tanto, puede ocurrir que el tamaño de grano medio que se obtenga de la granulometría sea mayor que el esperado por el tamaño del tamiz.



Figura 21.- Tamaño de partícula del polvo obtenido en el rango tamizado de 100-200 (izq.), 250-355 μm (centro) y de 355-500 μm (dcha.).

D. Granulometría de los polvos de bicarbonato de amonio tamizados.

La esquina superior izquierda de la Figura 22 presenta la distribución Gaussiana usando difracción láser para obtener la granulometría del bicarbonato de amonio en estado de recepción. Mientras que el resto de gráficas de

la figura muestran la distribución Gaussiana empleando también difracción láser para las granulometrías de los distintos polvos tamizados que serán utilizados como espaciador.

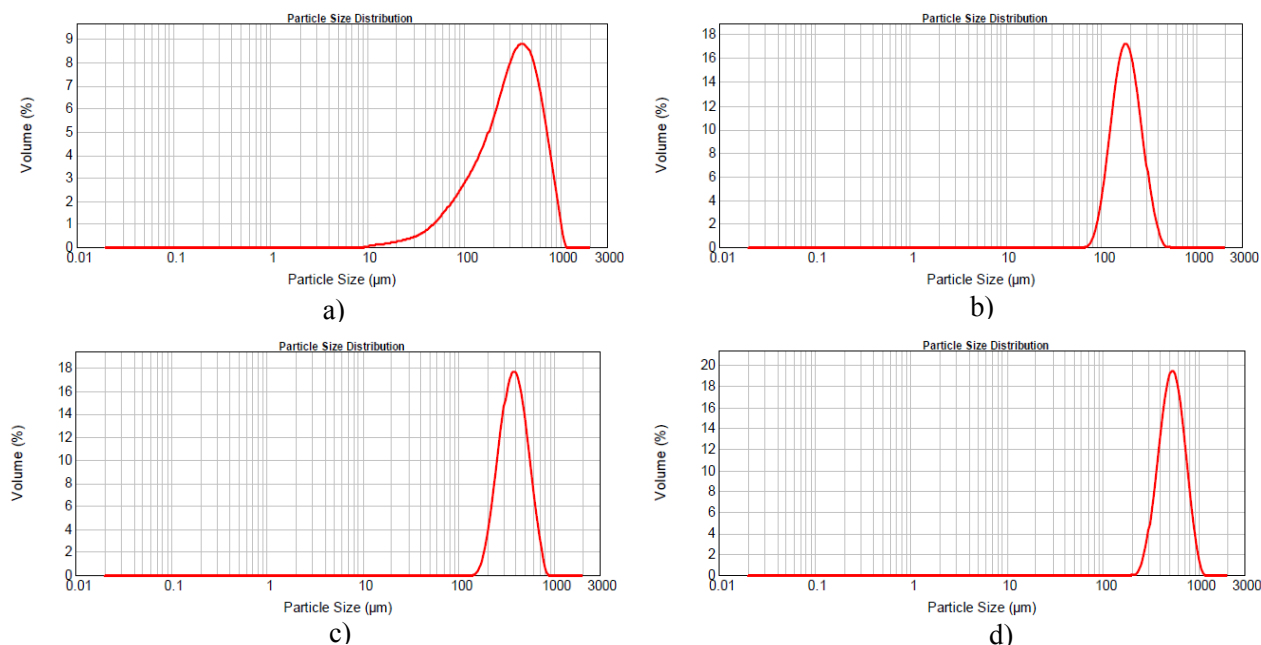


Figura 22.- Distribución granulométrica del polvo de bicarbonato de amonio Alfa Aesar en estado de recepción (a) y tamizado con tamaño comprendido entre 100-200 μm (b), 250-355 μm (c) y 355-500 μm (d).

En la Tabla 8 se presentan los resultados del estudio de granulometría de los polvos de bicarbonato de amonio en estado de recepción y según el tamaño tamizado usando difracción láser. Se observa cómo los polvos de NH_4HCO_3 son más finos que los de titanio c.p. y que por lo general el rango de marcado por los tamices es menor del que muestra la granulometría, por lo que al fabricar los substratos, el tamaño de los poros será algo mayor de lo esperado.

Tamaño según tamiz	Tamaño de partículas (μm)			
	10%	50%	90%	D[4,3]
Estado recep.	< 88,6	< 311,8	< 664,0	348,2
100-200 μm	< 118,7	< 184,4	< 286,4	195,3
250-355 μm	< 246,3	< 376,9	< 571,8	395,2
355-500 μm	< 354,6	< 524,3	< 763,9	544,6

Tabla 8.- Estudio de la granulometría de los polvos de bicarbonato de amonio

4.1.3 Reactivos químicos para el ataque

La mezcla reactiva utilizada en el ataque de los substratos para obtener las distintas rugosidades en la superficie de las muestras está compuesta por: agua destilada, un inhibidor y 22 ml/l de ácido fluorhídrico.

El ácido fluorhídrico es un ácido inorgánico muy fuerte, constituido por una solución acuosa de fluoruro de hidrógeno. Se obtiene por la reacción de fluoruro de calcio con ácido sulfúrico. Es un líquido incoloro, tóxico y altamente corrosivo.

Al tratarse de una sustancia irritante, corrosiva y tóxica, ingerirlo, inhalarlo o mantener contacto directo con él producirá efectos adversos. Para evitar dichos efectos al trabajar con HF se debe tomar ciertas medidas de protección. Las manipulaciones a pequeña escala se realizan bajo una campana aspirante, en un lugar bien ventilado y se utilizan materiales de plástico para manipularlo y almacenarlo, ya que puede corroer los vidrios.

4.2 Procedimientos experimentales

4.2.1 Fabricación y caracterización de los substratos de Ti c.p. porosos

La fabricación de los substratos de Ti c.p. porosos consta de distintas etapas, explicadas a continuación.

A. Preparación de la mezcla del Titanio c.p. y el espaciador

La mezcla de ambos polvos se realiza con una proporción en volumen del 50% de titanio y 50% de NH_4HCO_3 para conseguir substratos con porosidad del 50%.

Las probetas a utilizadas se pueden distinguir en:

- Probetas de Ti c.p. macizas de 5 mm de altura y 12 mm de diámetro, para atacarlas químicamente.
- Probetas de 50% en volumen de Ti c.p. y 50% de bicarbonato de amonio, de 5 mm de altura y 12 mm de diámetro (se realizarán para los tres tamaños de bicarbonato de amonio), para atacarlas químicamente.
- Probetas de Ti c.p. macizas de 8 mm de diámetro y altura 0,9 veces el diámetro, es decir 7,2 mm, para ensayos de compresión.
- Probetas de 50% en volumen de Ti c.p. y 50% de bicarbonato de amonio de 8 mm de diámetro y altura 0,9 veces el diámetro, es decir 7,2 mm (se realizarán para los tres tamaños de bicarbonato de amonio), para ensayos de compresión.

La cantidad de polvo de cada material necesaria para cada probeta, se obtiene mediante la regla de mezclas explicada a continuación, que parte de las densidades de los distintos elementos:

$$\rho_{\text{Ti}} = 4,507 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = 1,586 \text{ g/cm}^3$$

Se calcula la densidad que tendrá una mezcla de titanio en polvo con bicarbonato de amonio 50% en volumen mediante la ecuación (I), obteniendo un valor de densidad de $3,0465 \text{ g/cm}^3$,

$$\rho_{\text{mezcla}} = V_{\text{Ti}}(\%) * \rho_{\text{Ti}} + V_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} * \rho_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} \quad (I)$$

La mezcla será compactada a una presión de 800 MPa, por lo que se hace necesario corregir la densidad y calcular la masa adecuada para lograr el tamaño de compacto deseado después de la compactación. La densidad corregida se extrae de la curva de compactación del titanio y bicarbonato de amonio, siendo ésta el 85% de la original, es decir $2,59 \text{ g/cm}^3$.

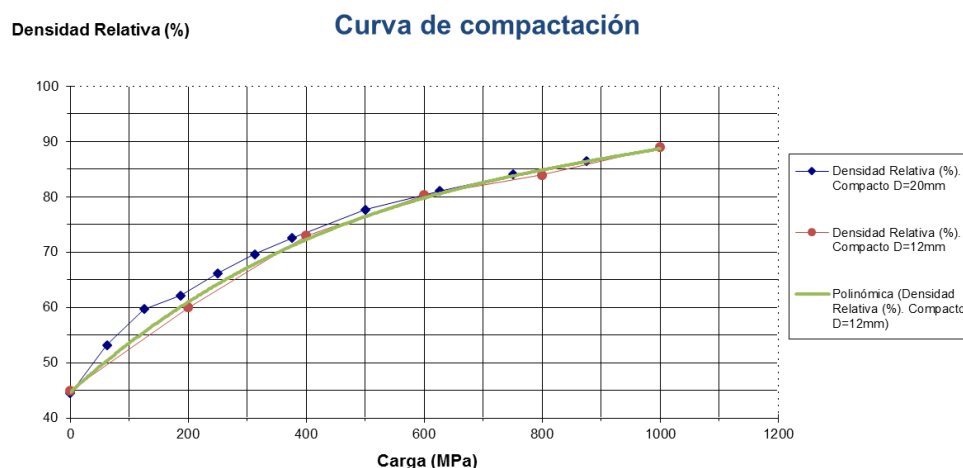


Figura 23.- Curva de compactación de titanio y bicarbonato de amonio

La fabricación de un compacto de 5 mm de altura y 12 mm de diámetro, necesita una masa total de 1,46 g, de los cuales 0,38 g son de bicarbonato de amonio y 1,08 g son de titanio. Dichos valores se han obtenido mediante la fórmula del volumen del cilindro y la densidad corregida.

Los compactos de 7,2 mm de altura y 8 mm de diámetro, necesitan por tanto, una masa total de 0,94 g de los cuales 0,24 g son de bicarbonato de amonio y 0,69 g son de titanio.

La mezcla total se realiza una vez que se conocen las cantidades anteriores, en función de cuantas muestras se vayan a realizar. Se coloca en la balanza de precisión un vial limpio donde se pesará el titanio. Se tara la balanza. Se toma el polvo de titanio necesario para todas las muestras. Se coloca en la balanza otro vial limpio y se tara la balanza de nuevo para añadir el espaciador. Se pesa el polvo de bicarbonato de amonio correspondiente al tamaño de poro deseado (previamente homogeneizado durante 10 minutos) para todos los compactos.



Figura 24.- Balanza de precisión OHAUS Explorer Pro.

Una vez se tenga tanto la cantidad de titanio como la de bicarbonato de amonio, se mezclan ambas cantidades de polvo en un mismo vial. Esto se realiza con ayuda de un pincel de laboratorio, esterilizado previamente para evitar la contaminación de los substratos, impidiendo así que parte del polvo medido se quede en el vial donde se ha pesado. A continuación, se introduce el vial cerrado en la mezcladora durante 45 minutos para homogeneizar la mezcla.

Tras la homogeneización de la mezcla, se coloca en la balanza un plato de vidrio limpio donde se pesará la masa de mezcla para una muestra. Se tara la balanza. Con ayuda de una cucharilla, se pesa la masa de la mezcla homogeneizada correspondiente a una muestra.

En lo que respecta a las probetas de Ti c.p. macizas, la cantidad de polvo será diferente a la de las porosas ya que no se añadirá espaciador. Las cantidades necesarias para las probetas destinadas a ataque químico (5 h x 12 d) es de 2,55 g, y para las destinadas a ensayos de compresión (7,2 h x 8 d) es de 1,63 g.

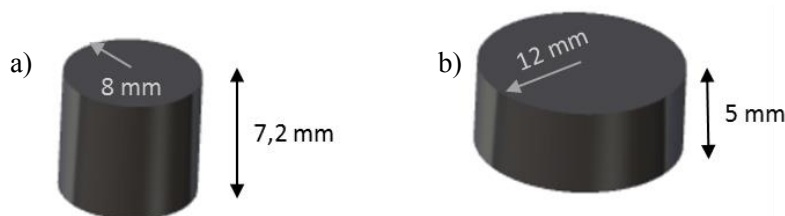


Figura 25.- Esquema de la geometría de las muestras fabricadas para compresión (a) y para ataque químico (b).

La cantidad total de titanio necesaria para la realización de todas las probetas se introduce en un vial limpio y tarado con la ayuda de una balanza de precisión. Los polvos de Ti se homogeneizan en la mezcladora durante 10 minutos. Tras la homogeneización, se coloca en la balanza un plato de vidrio limpio y se tara, para que con ayuda de una cucharilla, se separe y se pese la masa de titanio homogeneizado correspondiente a una muestra.

B. Proceso de compactación de la mezcla

La lubricación de la matriz es fundamental en la etapa pulvimetalúrgica de la compactación. Para el tipo de sustratos que se van a fabricar, lo ideal es preparar una suspensión de lubricante mediante 2 g de cera (micropolvo C PM para pulvimetalurgia de HOECHST) por cada 10 ml de acetona. Se resalta la gran cantidad de lubricante necesario para la obtención de cada sustrato, ya que las paredes de la matriz han de quedar totalmente cubiertas para evitar problemas a la hora de extraer las probetas (especial hincapié en este detalle cuando se realizan sustratos de Ti c.p. macizos). Durante esta etapa de la fabricación, ha sido necesario utilizar matrices de diámetro 12 y 8 mm, además de sus respectivas sufrideras y punzones.

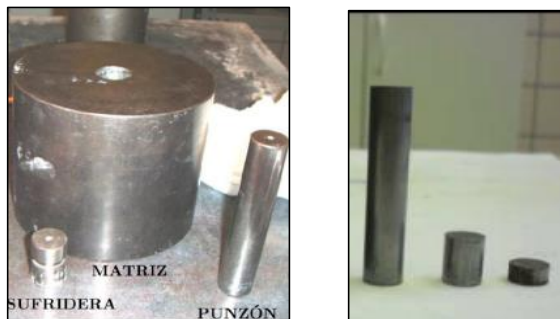


Figura 26.- Elementos para compactar polvos

La probabilidad de que el polvo empleado quede incrustado en las paredes de la matriz tras la extracción de los sustratos es muy alta debido a su pequeño tamaño. Para evitar obstrucciones durante la manipulación de las muestras, la matriz ha de estar impoluta antes de lubricarla. El primer mecanismo de limpieza es introducir la escobilla para eliminar el polvo de Ti residual. Posteriormente, se pasa a través del orificio papel impregnado en acetona, realizando movimientos circulares y de vaivén dos veces seguidas. De este modo se evita que restos de polvo y cera queden dentro del hueco.

De igual modo, si las sufrideras y el punzón poseen restos de material debido a compactaciones anteriores, es más que probable que desemboquen en problemas durante la extracción. El procedimiento seguido para su esterilización consiste en colocarlos sobre papel encima de la mesa, rociarlos con suficiente acetona y frotarlos con papel hasta desincrustar cualquier resto de polvo que quede sobre sus superficies.⁷

Una vez se haya completado la limpieza exhaustiva de todos los utensilios, se puede comenzar con la lubricación. Como se mencionó anteriormente, hay que prestar especial atención en este aspecto, ya que resulta ser un punto muy crítico de la pulvimetalurgia. Para asegurar una buena lubricación, se tapona el orificio de la matriz por un lado y se vierte el lubricante hasta que el hueco quede totalmente lleno. Se destapona el hueco y se sopla a través del mismo para que se evapore la acetona, quedando la cera adherida a las paredes de la matriz. El procedimiento ha de realizarse una segunda vez, pero por la cara opuesta.

Antes de introducir ningún elemento, retiramos el lubricante depositado en las superficies del orificio más cercanas a las caras planas (una longitud de superficie parecida a la longitud de la sufridera más pequeña). Esto lo conseguimos introduciendo una parte de la sufridera más grande y girándola.

Por la cara inferior, se introduce la sufridera grande (cilindro mediano) para que desempeñe la labor de tapón. Se recomienda posicionarla dejando la cara en mejor estado hacia el interior del hueco, para obtener sustratos más uniformes y sin rebabas, y colocar una cinta de sujeción, para evitar caídas del montaje al manejarlo. Por la cara superior, se introduce la mezcla de polvos con ayuda de un pincel de laboratorio, de modo que no queden partículas en el plato. Con un martillo de goma, se golpea la superficie externa de la matriz, consiguiendo de este modo que los polvos depositados se asienten homogéneamente. De cara a conseguir probetas planas, sin inclinaciones, es ideal que los polvos se distribuyan uniformemente sobre el área de la sufridera. Después del golpeo ligero, se introduce con cuidado la sufridera pequeña por la cara superior de la matriz y tras ella, el punzón empujándola. Al igual que con la sufridera grande, la sufridera pequeña habrá de ser colocada dejando hacia el interior la cara en mejor estado.

⁷ Existen ocasiones en las que el polvo queda tan adherido tras la compactación que para eliminarlo de las sufrideras es necesario pulirlas y para eliminarlo de la matriz introducir una lija de 600. Si esto no fuera suficiente, se procedería a una limpieza química como último recurso.

En el momento en el que se hayan introducido todas las piezas, se coloca la matriz sobre la superficie de la prensa SUZPECAR 600KN (Figura 27) y se procede a la compactación.



Figura 27.- SUZPECAR 600KN sin y con matriz.

En el ordenador situado a la derecha de la prensa existe una carpeta denominada SCM. Se accede a ella para iniciar el panel de control (Figura 28) a través del cual se introducen los parámetros que regirán el prensado. Lo primero que se ha de seleccionar es el botón de ensayos e indicar que se va a realizar un prensado. A continuación, se introducirán los parámetros de carga máxima y velocidad de aplicación de la carga, correspondientes a la probeta que se va a prensar.



Figura 28.- Panel de control de SUZPECAR 600KN

Los parámetros a fijar a la hora de realizar la compactación de muestras dependen del diámetro de la probeta y de la porosidad. Tras varios estudios realizados, se coincide en que la presión de compactación óptima para el titanio macizo es de 1300 MPa, mientras que la óptima para las probetas de titanio y espaciador es de 800 MPa. Hay que saber que estas mismas cargas se aplican independientemente de la altura de la probeta.

La presión de compactación se define como la carga a aplicar dividida entre la superficie sobre la que se ejerce (ecuación (II)):

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{P \text{ (N)}}{A \text{ (mm}^2\text{)}} \quad (\text{II})$$

Por lo tanto para cada probeta obtenemos los siguientes parámetros:

Tipo de probeta	Diámetro (mm)	Presión (MPa)	Carga (kN)	Velocidad (N/s)	Tiempo (s)
Ti c.p.	12	1300	146,88	588	2
Ti c.p.	8	1300	65,35	98	2
Ti c.p. y NH_4CO_3	12	800	90,38	588	2
Ti c.p. y NH_4CO_3	8	800	40,21	98	2

Tabla 9.- Parámetros para compactación de polvos.

Tras insertar los parámetros en el panel de control se selecciona iniciar ensayo. La prensa comenzará a subir hasta que perciba que está comenzando a aplicar presión. En este momento aparece un aviso en la pantalla que hay que aceptar para poder comenzar con la compactación de la probeta. Del mismo modo, en el instante que haya aplicado toda la carga, aparece otra ventana emergente indicando el fin de la compactación y la mesa comienza a descender.



Figura 29.- Prensa Malicet et Blin U-30

En ese momento, se traslada la matriz a otra prensa con el fin de extraer el sustrato de la matriz. Se coloca sobre la mesa de esta prensa (Figura 29) una matriz mayor, en cuyo orificio se prepara una superficie almohadillada con la ayuda de papel, de manera que sobre ella caigan las sufrideras y el sustrato. Sobre esta segunda matriz, se coloca la utilizada para compactar, teniendo cuidado en situar los orificios de ambas matrices de forma concéntrica. Se procede a acercar la mesa de manera rápida al cabezal y antes de que la superficie del punzón toque la superficie del pistón se cambia de mandos. A partir de ahora, el pistón es el que descende muy lentamente, con el fin de que la extracción sea suave y se eviten expansiones no deseadas y daños tanto en la probeta como en las sufrideras y en el punzón. Justo antes de que las superficie de la matriz y el pistón tengan contacto, se para de aplicar carga.

Una vez se extraen los sustratos en verde, se guardan con cuidado en un vial acolchado con papel y se introducen en un desecador para evitar que se alteren hasta que se elimine el espaciador.

Para finalizar esta parte, se vuelve a limpiar de nuevo todo lo que se ha utilizado de forma exhaustiva.

C. Eliminación del espaciador

La eliminación del bicarbonato de amonio se realiza una vez se han prensado los compactos. Para ello, se procede a un tratamiento térmico en una estufa en condiciones de vacío.

En primer lugar, dentro de la estufa Carbolite que se va a utilizar, se encuentra el tubo dentro del que colocaremos los compactos en verde. Se saca la lana de vidrio del tubo y se enrollan las probetas por separado en ella, con sumo cuidado para que no se desmoronen. A continuación, se coloca lana de vidrio apelmazada en el fondo, y se van introduciendo las bolas de lana con las probetas en el interior intercalándolas con lana sola. Se realiza este paso con ayuda de las pinzas. Tras esto, se coloca el tubo en la estufa. Hay que enroscarlo de manera que se gire el tubo y no el cabezal.



Figura 31.- Tubo y lana de vidrio.



Figura 30.- Estufa Carbolite.

Por otro lado, la bomba rotativa que genera vacío debe tener suficiente aceite, es decir, hay que comprobar que su nivel se encuentra entre el máximo y el mínimo (parte frontal de la bomba). En caso de no ser así, se añade un poco de aceite por el conducto de la parte superior (justo encima de donde se observa el nivel de aceite). La bomba se coloca en el alféizar de la ventana de forma nivelada, con el conducto de expulsión de gases (parte trasera de la bomba) hacia fuera.

Posteriormente, se fija la temperatura de la estufa a 60 °C, se enciende la estufa y se enciende la bomba (en el lateral). Debido al ruido y los gases que emite la bomba, se aísla la sala del laboratorio colocando cinta adhesiva en el resquicio de la ventana.

Tras 12 horas a 60°C, se eleva la temperatura a 110°C durante otras 12 horas. Una vez haya transcurrido dicho tiempo, se apaga la estufa, se retira la cinta adhesiva de la ventana, se apaga la bomba, se mete en el interior de la sala y se cierra la ventana.

Si se desea un enfriamiento rápido, una vez apagada la estufa se abre la puerta de la misma para favorecer dicho enfriamiento. En este caso, se manipula la estufa con unos guantes de protección para evitar quemaduras. Una vez que la estufa esté fría, se desenrosca el tubo con cuidado (sin mover el cabezal) y se extrae la totalidad de las piezas con ayuda de las pinzas. Se desenvuelven los substratos con cuidado para que no se desmoronen y se colocan en un vial con identificación. El vial ha de tener papel en el fondo para amortiguar a las probetas en caso de golpes y habrá de colocarse en el interior de un desecador una vez se hayan introducido todas. Cabe destacar que es necesario evitar guardar probetas a las que se les ha eliminado el espaciador junto a substratos que aún lo contienen, con el fin de evitar contaminación por gases.

Es muy importante lavarse concienzudamente las manos tras manipular la lana de vidrio para evitar posibles reacciones en la piel.

D. Sinterización de los compactos

La degasificación y la sinterización de los compactos se realizan tras eliminar el bicarbonato de amonio. Estos procesos se llevan a cabo en un horno cerámico de tubo horizontal Carbolyte STF 15/75/450 está fabricado en alúmina de alta pureza (Figura 32).

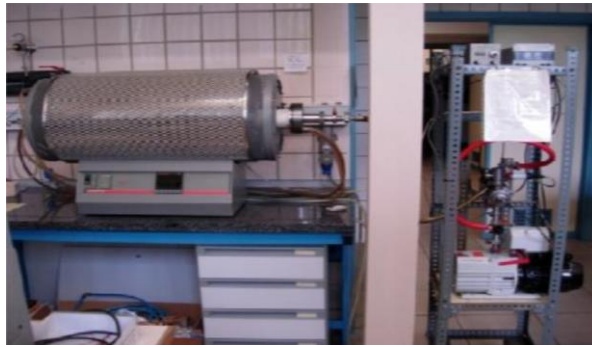


Figura 32.- Horno de alto vacío utilizado para la sinterización.

La rampa de temperatura empleada para la sinterización se puede ver a continuación, en Figura 33. Este calentamiento ha sido realizado en condiciones de alto vacío 10⁻⁵. En el caso de las probetas macizas la curva en lugar de llegar hasta 1250, llegará hasta 1300°C a una velocidad de 1°C/min.

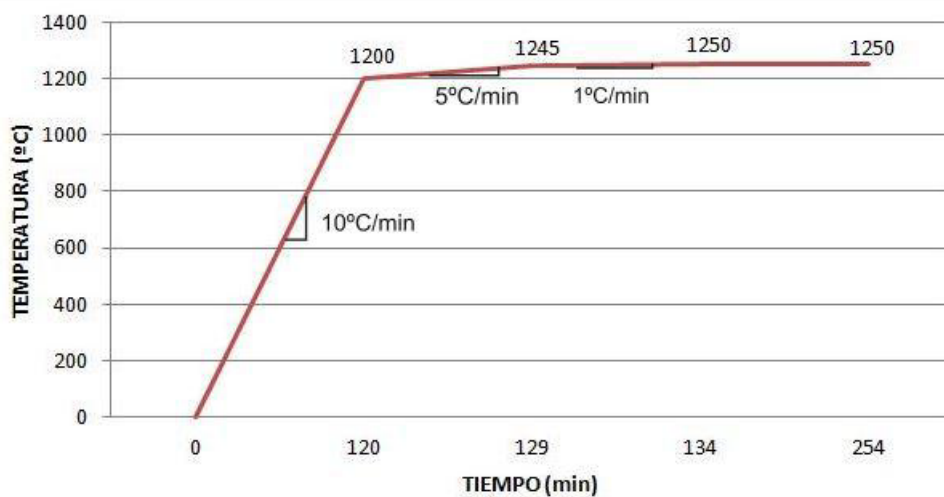


Figura 33.- Curva de sinterización.

E. Caracterización del sustrato de Titanio poroso

La caracterización de las muestras es muy útil, tanto para conocer los lotes de probetas fabricados a la perfección como para tener capacidad de identificar ciertas características y/o errores gracias al seguimiento de trazabilidad de los mismos. Además, si se estudian las características de los sustratos según cada parte del proceso, en el futuro se pueden fabricar muestras de manera más precisa, ya que se conoce las propiedades adquiridas con cada etapa del proceso.

Las propiedades físicas, la porosidad, el comportamiento mecánico y la rugosidad tanto de la superficie como del interior de los poros se analizan para cada tipo de sustrato. Los resultados presentados corresponden a la media entre las características pertenecientes a 3 probetas diferentes por cada tipo de muestra. Se procede de esta manera para optimizar el procedimiento y minimizar la incertidumbre de las medidas.

A continuación se detallan las técnicas empleadas para obtener los datos.

a. Propiedades físicas

Las propiedades físicas analizadas son las pérdidas de volumen (contracciones) y la variación de densidad.

Las contracciones volumétricas se obtendrán a través de la **caracterización geométrica** de los sustratos. El protocolo seguido para obtener las medias geométricas es el siguiente. Una vez se tenga el sustrato a caracterizar se aplanan las superficies, ligeramente, con discos de papel de SiC n° 220 en seco, para eliminar las rebabas creadas durante el prensado mecánico en frío. La medida de las dimensiones de los compactos se toman mediante un calibre digital, marca MITUTOYO, con apreciación de 0.01 mm.

A continuación, se elige la cara que aparentemente es más simétrica, redonda y sin pérdida de bordes para que sea la de referencia. Se divide mediante líneas imaginarias la muestra en ocho sectores (como en la Figura 34), para medir cuatro diámetros en la cara de referencia (superior) y dos diámetros tanto en la parte central como en la inferior. La altura de los substratos se obtiene en el borde de cada división de los cilindros. Posteriormente, se pesan en una balanza de precisión.



Figura 34.- División imaginaria de los compactos.

A efectos de cálculo, se utiliza el valor promedio de cada dimensión con aproximaciones hasta las décimas. Este procedimiento se realiza antes y después de la etapa de sinterizado, de forma que se comparen los siguientes parámetros para cada tamaño de poro: diámetro a diferente altura (para comprobar si se produce en este tipo de probetas contracción en forma de reloj de arena), diámetro medio, altura media y volumen. Se calculará el volumen de cada muestra después de eliminar el espaciador (V_e) y tras la sinterización (V_s) (ecuación (III)). Para el cálculo de contracciones (C_x) se resta el parámetro antes de sinterizar y después de sinterizar y se normaliza dividiendo entre el valor antes de sinterizar (ecuación (IV)).

$$V_x = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h \quad (III)$$

$$C_x(\%) = \frac{X_e - X_s}{X_e} \quad (IV)$$

La densidad de la muestra tras eliminar el espaciador y tras la sinterización se halla con estos volúmenes. Únicamente necesitamos pesar la masa de las mismas tras ambos procesos (D), de modo que la densidad (ρ) se hallaría mediante la ecuación (V).

$$\rho = \frac{D}{V} \quad (V)$$

La densidad también puede calcularse a través del **método de Arquímedes** con impregnación mediante agua destilada, al ser el más sencillo y fiable desde el punto de vista experimental. El método de Arquímedes viene descrito en la norma ASTM C373-88. Se aplica antes y después de preparar las muestras metalográficamente. No se utiliza antes de sinterizar para evitar que la muestra se dañe.

Para aplicar este método, se comienza por pesar la probeta en una balanza de precisión. Este valor corresponde a la masa de la probeta en seco D (masa en gramos). Se calienta la probeta en agua destilada durante 5 horas y se deja reposar en agua durante 24 horas. Posteriormente, se pesa la probeta impregnada sumergida en agua. Este valor corresponde a la masa de la probeta sumergida S (masa en gramos). Se saca la probeta sumergida y se vuelve a introducir en agua para que recupere el agua que haya podido perder. Se vuelve a extraer del agua y se elimina el exceso de agua con un paño húmedo. Se pesa la probeta sin el agua sobrante. Este valor corresponde a la masa de la probeta saturada M (masa en gramos). Cada una de las medidas se toma tres veces con el fin de optimizar el procedimiento y minimizar la incertidumbre de medida de la porosidad de las muestras.

La balanza utilizada en las medidas de masa es una balanza digital de precisión OHAUS EXPLORER PRO modelo EP114C con una sensibilidad de 0.00001 g (Figura 35).



Figura 35.- Balanza OHAUS Explorer Pro.

Sabiendo que la densidad del agua es 1g/cm^3 , y haciendo uso de los diferentes pesos calculados, se calcula la densidad, ρ , mediante la ecuación (VI)_{Error! No se encuentra el origen de la referencia.}

$$\rho = \frac{D}{M - S} \rho_{\text{agua}} \quad (\text{VI})$$

b. Caracterización de la porosidad

La porosidad de las muestras se obtiene a través de diversos métodos. Cada uno de los métodos se aplica para unas condiciones del sustrato específicas.

Por un lado, gracias a las medidas geométricas utilizadas para calcular las contracciones volumétricas, se calcula la porosidad tras la eliminación del espaciador y tras la sinterización. Además de la altura y el diámetro, se requiere conocer la densidad del titanio c.p. y la masa del sustrato (D). Con estos datos se obtiene el volumen poroso (V_p , (VII)), el volumen macizo (V_m , (VIII)), la relación de volúmenes (R_v , (IX)) y la porosidad (P, (X)).

$$V_p = \frac{D}{\rho_{Ti}} \quad (\text{VII})$$

$$V_m = \frac{\pi d^2}{4} * h \quad (\text{VIII})$$

$$R_v = \frac{V_p}{V_m} \quad (\text{IX})$$

$$P = (1 - R_v) * 100 \quad (\text{X})$$

El análisis de imagen es otro método empleado para calcular la porosidad de las muestras. Esta técnica conlleva la necesidad de una buena **preparación metalográfica** de los sustratos para que el microscopio óptico metalográfico sea capaz de obtener imágenes adecuadas. La preparación metalográfica consta de tres pasos: desbaste, pulido y limpieza.

El objetivo del proceso de **desbaste** es conseguir que en la superficie de la muestra existan rayas en una única dirección; la del último paso del desbaste. Se realiza en una desbastadora de la casa STRUERS (Figura 36).



Figura 36.- Desbastadora de la casa STRUERS.

Durante el proceso de desbaste ha de utilizarse agua como refrigerante y lubricante. Se comienza con la lija número 120. La lija debe estar siempre bien húmeda. Se debe desbastar en una sola dirección, ya que el proceso termina cuando en toda la superficie de la muestra se observen las típicas líneas de desbaste orientadas en la dirección del movimiento fijado (sólo si fuera necesario, se debe comprobar usando un microscopio, si no se tiene experiencia). No existe un tiempo determinado de desbaste para cada etapa, sino un proceso iterativo hasta conseguir el objetivo descrito anteriormente en el menor tiempo posible. Las lijas se cambian al detectar problemas en el acabado de la muestra.

El proceso se repite con las siguientes lijas de grano cada vez más fino, comenzando por 240, 600, 1200, 2500 y finalizando con 4000. En cada paso, el desbaste se debe realizar en la dirección perpendicular al desbaste realizado con la lija anterior. La aparición de cuñas durante el proceso de desbaste es muy probable en el caso de las probetas porosas, por lo que se debe cuidar que la superficie del compacto se mantenga paralela a la lija. El objetivo, entre otros, es abrir la superficie del sustrato, así como los posibles poros que pueda contener.

El **pulido** mecanoquímico emplea sílica coloidal (OP-S) y Peróxido de Hidrógeno (30% de concentración) como suspensión abrasiva. Se prepara una “mezcla fresca” (no sirve de un día para otro) con 90 ml de sílica y 10 ml de peróxido de hidrógeno. El paño de pulido es MD CHEN (paño negro) y debe haberse humedecido y lavado previamente (para eliminar partículas que vuelvan a rayar la superficie de la muestra).

La mezcla preparada se va vertiendo poco a poco durante esta etapa. La muestra se mueve en forma de espiral, sin aplicar prácticamente presión y en sentido contrario al giro del paño. La máquina utilizada para el pulido es de la casa STRUERS (**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). El tiempo de pulido es de 15 minutos a una velocidad de 200 revoluciones por minuto, hasta conseguir una superficie especular. Una vez se está llegando al final de la etapa de pulido se añade agua. La muestra debe quedar sin rayas o estrías de desbaste (lo que hay que comprobar en el microscopio tras la limpieza) y con una porosidad similar a la que debe tener según el espaciador empleado para dar por finalizada esta etapa.

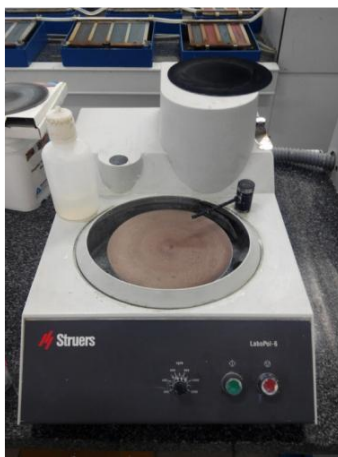


Figura 37.- Pulidora de la casa STRUERS.

La siguiente etapa corresponde a la **limpieza**. Nada más acabar el paso anterior, se sitúa la muestra bajo un chorro de agua a presión hasta que todos los restos de sílica posibles hayan sido retirados. Tras este paso, se introduce la pieza en un vaso de precipitados con agua destilada, colocando la cara pulida hacia arriba, para

transportarlo hasta la zona de los ultrasonidos. Se coloca un vaso de precipitado con una red de plástico al fondo para evitar rayar la muestra pulida. Se añade agua destilada y jabón de ultrasonidos y se sumerge la pieza con la cara pulida hacia abajo, para que los restos de sílica caigan por gravedad. Se introduce el vaso en ultrasonidos durante 10 minutos. Al transcurrir dicho tiempo, se extrae la pieza, se rocía con etanol y se introduce con la cara pulida hacia arriba en un vaso de precipitado preparado con etanol. Se introduce el vaso en ultrasonidos durante otros 10 minutos. Por último, se extrae la probeta y se seca bajo el secador de aire caliente.



Figura 38.- Limpieza en ultrasonidos.

Los substratos preparados metalográficamente se pueden estudiar mediante el protocolo de **análisis de imagen** con la ayuda de un microscopio óptico metalográfico NIKON EPIPHOT, provisto de una cámara JENOPTIK PROGRES C3. Las fases son: toma de imágenes, tratamiento de cada una de las imágenes y análisis de los datos.

La **toma de imágenes** comienza colocando la muestra con ayuda de las pinzas en el plato del microscopio. Se elige la lente con los aumentos necesarios (5x) y se abre el programa Image-Pro Plus 6.2. Se selecciona capturar imagen (icono: cámara de vídeo). Se configura la resolución de adquisición y de la imagen y color (24 bits). Se selecciona Preview para ver la imagen en tiempo real, y poder así ajustar la luz y el enfoque para que se vea correctamente. Se selecciona Auto-Balance White y en la ventana que se abre, Compute. Una vez realizados los ajustes pertinentes, se desplaza la lente con el joystick hasta la zona deseada y se toma la imagen con el botón Snap. Normalmente se toman imágenes de la zona superior izquierda (1), derecha (2), inferior derecha (3), izquierda (4) y de la zona central (5). Por último se guardan las imágenes.

Para continuar con el **tratamiento de cada imagen** se selecciona convertir a escala de grises 16 del menú Edit. En el menú Measurements, en calibración se escoge Select Spatial. Se abre una ventana y se indica la cámara y los aumentos de la lente con la que se ha tomado la imagen (ej. Progres C3 x5). De esta forma se asocia el píxel con una unidad de medida. En el menú Measurements, se selecciona Count & Size. Clicando en Select Range, aparece otra ventana emergente, de manera que hay que desplazar el curso a lo largo de la barra hasta que todos los poros se quedan bien cubiertos de rojo. Una vez cerrada la ventana, se escogen los parámetros a medir del menú Measure. En este caso, se analizan las variables de Area, Aspect, Diameter (mean), Perimeter, Roundness, Per Area (Obj. /Total) y Perimeter (convex). Pulsamos aceptar y seleccionamos Count. Mediante una macro, se genera un archivo de texto y abriendo Excel, se importan los datos a partir de dicho fichero.

La suma de todos los elementos de la columna Area, Per Area y el área máxima se calculan tras la toma de datos de la última imagen (siempre y cuando se trate de imágenes de una única probeta), y se guarda el Excel.

Por último, tiene lugar el **análisis de los datos** para obtener la porosidad. Se hace una sumatorio para cada imagen de la columna correspondiente al área de cada porcentaje de frente al área total (Obj./Total). Una vez calculada dicha suma, se hace un promedio de las distintas imágenes, que dará lugar a la porosidad promedio tras la preparación metalográfica de un substrato. Además de la porosidad, se obtienen los parámetros de diámetro equivalente y factor de forma. Para ello, se asemeja el dato del área de cada objeto medido al área de un círculo, despejando posteriormente el diámetro que le correspondería a ese objeto y haciendo la media de los diámetros de los objetos de las 5 imágenes. Se obtiene así el diámetro equivalente. Por otro lado, el factor de forma se define como aquel parámetro a través del cual se mide la esfericidad del poro, siendo 1 una esfera y 0 un volumen completamente amorfo. Este parámetro sería el inverso de Roundness, y de igual forma que para el diámetro equivalente, se hace la media para hallar el valor para la totalidad del substrato en cuestión.

Sin embargo, los datos hallados de esta forma incluyen dos poblaciones de poros diferentes, una debida al propio proceso de compactación del Ti c.p. y otra debida a los poros dejados por el espaciador. Para obtener los datos del diámetro equivalente medio y el factor de forma medio de los poros obtenidos por gracias al espaciador, se diferencian los poros en dos grupos. Por un lado, aquéllos cuyo diámetro equivalente sea mayor que 50 μm y por otro, los que poseen un diámetro equivalente menor. A partir de esta división, se obtienen los valores coherentes con el tamaño de espaciador de diámetro equivalente d y de factor de forma.

A través de las medidas obtenidas mediante el método de Arquímedes de masa en seco (D), sumergida (S) y saturada (M), es posible obtener el porcentaje de porosidad total (P) y de porosidad interconectada (P_i) gracias a las ecuaciones (XI) y (XII):

$$P = 100 \cdot \left(1 - \frac{D}{(M - S) \cdot \rho_{Ti}} \right) \quad (\text{ XI })$$

$$P_i = \frac{M - D}{M - S} \cdot 100 \quad (\text{ XII })$$

La porosidad también se puede caracterizar a través de imágenes obtenidas por microscopía de barrido electrónico, conocida como SEM [155]. Esta técnica se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto se consiguen hasta 100 \AA de ampliación, una resolución muy superior a cualquier instrumento óptico.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un haz de electrones que va barriendo la superficie de la muestra. Puesto que el sustrato no es conductor, se requiere el uso de cinta de carbón de doble cara, de forma que la muestra se adhiera sobre unos cilindros de apoyo (Figura 40). Dichos cilindros se posicionan posteriormente en un soporte específico del equipo (Figura 39).



Figura 40.- Carbono para hacer las muestras conductoras.



Figura 39.- Soporte SEM con muestras colocadas.

El microscopio de barrido electrónico Jeol JSM-6490LV (Figura 41) se encuentra internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la traducen en imágenes y datos:

- Detector de electrones secundarios (SEI - “Secondary Electron Image”): Para obtener imágenes de alta resolución.
- Detector de electrones electrodispersados (BEI - “Backscattered Electron Image”): Para obtener imágenes con menor resolución pero con mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.
- Detector de energía dispersa (EDS – “Energy Dispersive Spectrometer”): Detecta los rayos x generados y permite realizar un análisis de la composición de la muestra.



Figura 41.- Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-6490LV

Para la caracterización de la porosidad nos fijaremos en las imágenes tomadas a 50x, 100x y 200x.

c. Comportamiento mecánico

Las curvas de compresión típicas de las espumas metálicas (materiales metálicos porosos) se caracterizan por un estado de deformación elástica al comienzo de la deformación, seguido de otro tramo con distinto módulo de Young, dónde ocurre la compresión y distorsión de los poros. Finalmente, se incrementa bruscamente el esfuerzo teniendo lugar la densificación y el cambio de comportamiento de compresión del material.

La caracterización del comportamiento mecánico de las muestras se realiza mediante ensayos de compresión basados en la norma ASTM E9. A través de los test en el laboratorio se obtienen dos módulos de Young (uno sin corregir y otro corregido) y el límite elástico o de fluencia. De este modo se puede analizar qué tamaño de espaciador consigue unas propiedades más similares a las del hueso humano.

El ensayo de compresión consiste en aplicar carga uniaxial de compresión gradualmente creciente a una probeta de tamaño estándar hasta que ocurra la fractura. Durante el ensayo se recogen datos de carga aplicada (en kg) y del acortamiento mediante el programa Merlin. El ensayo se lleva a cabo gracias a una máquina de compresión INSTRON 5505 (Figura 43).



Figura 43.- Máquina de compresión INSTRON 5505



Figura 42.- Probeta con teflón lista para el ensayo de compresión

Las caras de las probetas deben ser paralelas, para lo que se procede al desbaste de las mismas mediante una lija con tamaño de grano 240 y los utensilios que muestra la Figura 44. De este modo, introduciendo la probeta primero por una cara y seguidamente por la otra, se aplanan y se ponen paralelas ambas superficies, eliminando la posible rebaba que pueda haber quedado del proceso de compactación. Además, los extremos de la probeta y las caras de los bloques de apoyo deben limpiarse con acetona o cualquier otro solvente adecuado inmediatamente antes del ensayo para quitar la grasa y el aceite que puedan influir en la restricción friccional de las superficies extremas. Por otro lado, para evitar el abarilamiento producido por la fricción de las muestras

con los soportes durante el ensayo de compresión, se rodean las muestras con teflón para facilitar que las caras resbalen (por sencillez, en lugar de colocar teflón únicamente en las caras, se rodean los substratos).

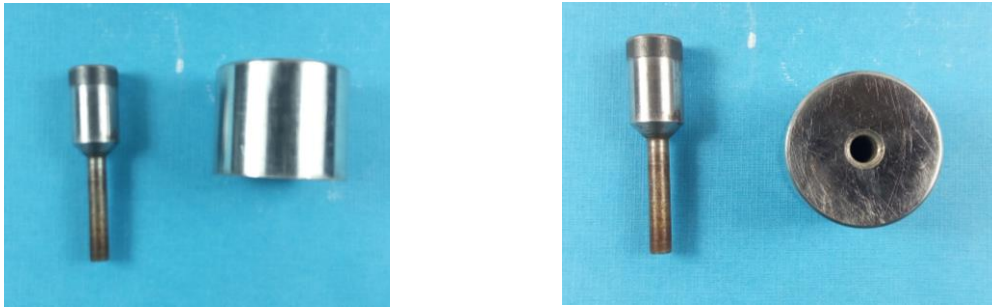


Figura 44.- Utensilios para dejar paralelas las caras de las probetas

El ensayo se ha realiza mediante control por desplazamiento. La velocidad del ensayo depende de la altura de la probeta y es de 0.005 multiplicada por la altura inicial de la muestra en mm (mm/minuto).

Para procesar los datos, en primer lugar el acortamiento se obtiene en forma de extensión. Se calcula la deformación dividiendo la extensión entre la altura de la probeta (aunque se hayan fabricado unas probetas con una altura determinada, tras la preparación dicha altura se ve reducida y es necesario volver a medirla). Por otro lado, la carga en kg ha de ser expresada en Unidades del Sistema Internacional (MPa), para lo que se divide entre la sección y se multiplica por 10^6 . Se grafica entonces la deformación frente a la tensión.

El módulo de Young se calcula como la pendiente de la curva en el tramo elástico, Figura 46. Se eliminan los tramos iniciales de las curvas obtenidas, no lineales, correspondientes a la deformación del teflón utilizado como lubricante. Como resultado, se obtienen las curvas con un origen común. A partir de este nuevo origen se considera una recta tangente a la curva en el intervalo de tensiones lineales $\Delta\sigma$ y se determina el correspondiente intervalo de deformaciones lineales $\Delta\epsilon$. Definidos estos intervalos se calcula el módulo de Young como el cociente tensión/deformación. Este valor se corrige teniendo en cuenta la rigidez de la máquina de ensayo, INSTRON 5505, cuyo valor es de 87.895 kN/mm. Introduciendo esta corrección se obtiene el módulo de Young del ensayo de compresión E_c .

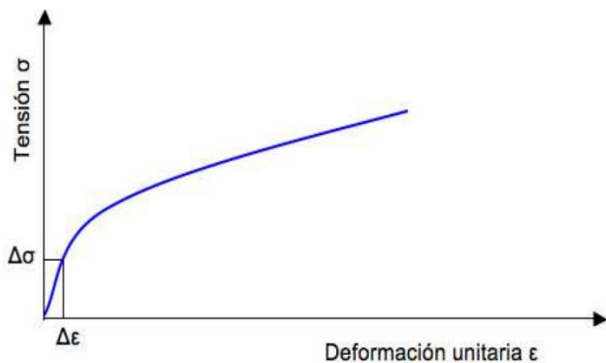


Figura 46.- Zona lineal de la curva tensión deformación.

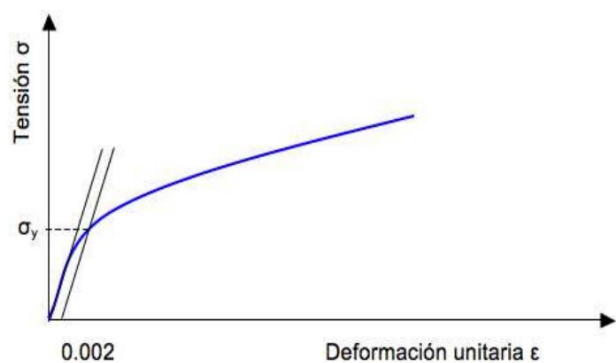


Figura 45.- Determinación del límite elástico.

El límite elástico σ_y se determina considerando una recta paralela al tramo lineal de la curva, partiendo de una deformación del 0.2% (0.002 de deformación unitaria). El punto de corte con la curva determina el valor del límite elástico, Figura 45.

d. Rugosidad de la superficie y el interior de los poros

La caracterización de la rugosidad de la superficie se basa tanto en las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de barrido como en las tomadas con confocal láser.

Mediante el funcionamiento del SEM explicado anteriormente en el apartado “b” de este mismo punto, se obtienen imágenes para 50x, 100x, 200x, 500x, 1000x, 2000x, 4000x y 8000x. Se diferencia entre parte plana y poro en aquellos aumentos en los que al tomar la imagen no se captan ambas zonas. Además, para aquellas probetas con rasgos característicos se toma más de una imagen para una buena caracterización.



Figura 47.- Microscopio confocal SENSOFAR S NEOX

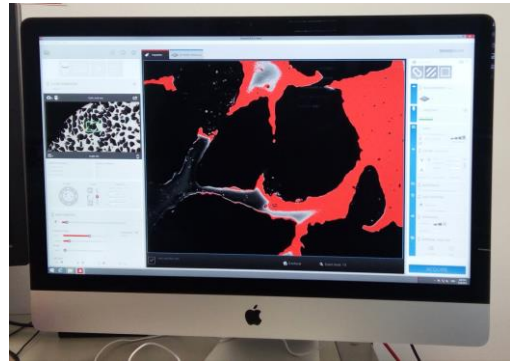


Figura 48.- SensoScan 6.2

Por otro lado, el equipo utilizado para la medición de la rugosidad 3D es el microscopio confocal SENSOFAR S NEOX (Figura 47).

Algunas de sus características más importantes son las siguientes:

- Precisión máxima = $0.10 \mu\text{m}$.
- Aumentos máximos de 150x.
- Pendiente máxima de la superficie = 86°
- Fuentes de luz LED: roja (630 nm); verde (530 nm); azul (460 nm) y blanca (550 nm).
- Resolución de la imagen: 1360 x 1024 píxeles.
- Altura máxima de la muestra = 40 mm.
- Tamaño máximo de la muestra en XY = 700 x 600 mm.

El software de adquisición y análisis de los datos se denomina SensoSCAN (Figura 48). El modo confocal es el adecuado para este tipo de muestras, aunque también exista la opción de utilizar variación de foco o interferométrico morado.

La toma de datos se realiza de manera metódica para aumentar la probabilidad de adquirir imágenes adecuadas, ya que la tarea puede resultar muy tediosa según la rugosidad y el tipo de muestra a caracterizar. Se procede de la siguiente manera:

1. Se toma una imagen macroscópica de la superficie de la muestra a 10x aumentos que sirva de referencia. Gracias a dicha imagen, se facilita la colocación del objetivo sobre la superficie (plana o poro) que se desea caracterizar.
 - i. Se procede a enfocar en el modo “Bright field”, aproximando el objetivo a la muestra hasta que se visualice algún detalle sobre la pantalla correspondiente a la cámara.
 - ii. Se clicca sobre autobrillo y autoenfoque.
 - iii. Se centra el objetivo para realizar la macrofotografía a color.
2. Se adquiere una imagen a 10x que recoja la topografía de parte plana de matriz de Ti presente entre ellos.
 - i. Se cambia a modo “Confocal”, y se vuelve a clicar sobre autoenfoque y autobrillo.

- ii. Se selecciona el método “z-scan absoluto”, para seleccionar la variación de cota de los planos sobre los que se aplica el láser.
- iii. Se selecciona la cota superior, elevando el objetivo hasta que desaparezca cualquier signo de la pantalla.
- iv. Se acota inferiormente, haciendo descender el objetivo hasta que vuelva a quedar la pantalla en negro. Muy importante realizar pasos 3 y 4 de manera lenta y cuidadosa, para no olvidar ningún detalle de la superficie al delimitar las alturas
- v. Se pulsa “Acquire”.

La imagen adquirida se califica como válida si el porcentaje medido es superior al 75%, en caso contrario se toma una nueva imagen de esa zona. La zona a analizar se cambia en caso de obtener una medida inferior a 75% dos veces.

3. Se guarda la imagen con distintas variaciones.
 - i. La primera se guarda sin restaurar, es decir, los puntos donde no ha llegado adecuadamente la luz del láser, y por tanto no se han medido, quedan sin aparecer en la imagen.
 - ii. La segunda se guarda restaurada, con el “restore” aplicado. Mediante estadística, se generan cotas para aquellos puntos no medidos.
 - iii. La tercera se guarda con un perfil. Para ello aplicamos un corte en la imagen restaurada y se adquiere el perfil de rugosidad característico de la zona de estudio.
4. Se toma una imagen a 20x de la misma zona.
 - i. Se vuelve a la pestaña inspección.
 - ii. Se cambia el objetivo tanto físicamente, como en el software.
 - iii. Se cuadra la zona que se desea medir.
 - iv. Repetimos [i, ii, iii, iv, v] del paso 2 y el paso 3 completo.
5. Se repite paso 2,3 y 4 pero en este caso centrando el objetivo en tomar datos de un poro.
6. Se realiza una última imagen a 50x únicamente al poro, para caracterizar la rugosidad de las paredes del mismo (pasos 2 y 3)

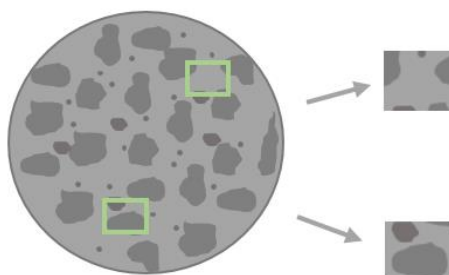


Figura 49.- Esquema de toma de imágenes mediante confocal-

A continuación, se exportan las imágenes sin restaurar al software de análisis de datos SensoMap para tratarlas de manera adecuada y obtener los parámetros de rugosidad precisos.

- i. Se extrae la capa topográfica.
- ii. Se nivela la superficie de la muestra para eliminar las inclinaciones reales de la misma.
- iii. Se corrigen los puntos no medidos y se separa la ondulación de la rugosidad aplicando el filtro indicado en la norma ISO 25178.
- iv. Se realiza una vista 3D de la imagen corregida adecuadamente.

- v. En el caso del poro, se extrae el área del mismo para que los parámetros hagan referencia únicamente a su superficie.
- vi. Se obtienen los valores de rugosidad superficial S_a , S_q y S_z .

Según indica la norma UNE-EN ISO 25178-6 es necesario indicar ciertos datos de cada medición a la hora de dar los parámetros de rugosidad obtenidos. Estos datos son la resolución vertical, la resolución lateral y la pendiente máxima que es capaz de medir según el objetivo utilizado. Los valores se encuentran recogidos en la Tabla 10.

Objetivo	Parámetros		
	Res. Lateral (nm)	Res. Vertical (nm)	Max. Pendiente (°)
10X	1060	25	14
20X	706,7	8	21
50X	397,5	3	42

Tabla 10.- Parámetros técnicos utilizados en el microscopio Sensofar S neox

4.2.2 Modificación y caracterización de la topografía de la superficie de los discos de titanio porosos.

A. Protocolo de modificación superficial mediante ataque químico

La modificación superficial mediante ataque químico con ácido fluorhídrico se lleva a cabo una vez preparadas y caracterizadas las muestras. Se atacan dos substratos por cada tipo de muestras (macizas y con distintos tamaños de poro), a 125 segundos y a 625 segundos.

Una novedad introducida en este trabajo es la realización de ataques no consecutivos. Esto garantiza que se tendrá acceso en todo momento tanto a la muestra atacada durante 125 s, como a la atacada durante 625 s. La caracterización de los substratos atacados es más precisa, debido a que ambos ataques se han realizado de manera continua, reproduciendo fielmente una futura fabricación.

Anteriormente, se han realizados análisis sobre la evolución de la superficie de una probeta, al atacarla durante diferente tiempo de manera consecutiva [156]. Los tiempos estudiados se eligieron siguiendo una progresión geométrica de razón 5. Los tiempos utilizados en este proyecto se eligieron en base a los resultados obtenidos.

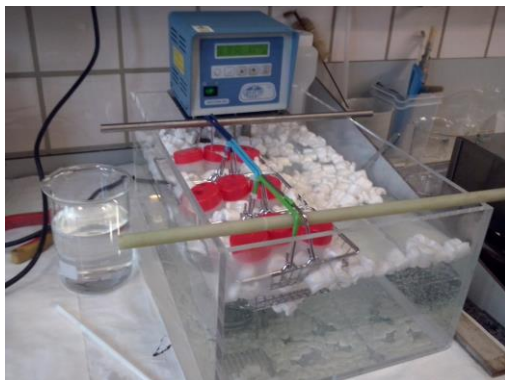


Figura 51.- Montaje del baño maría para calentar la solución y realizar el ataque químico.

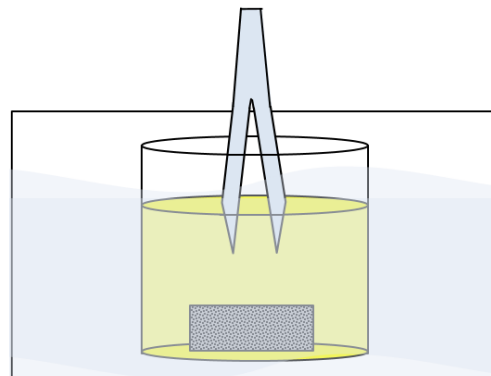


Figura 50.- Esquema del procedimiento para atacar y extraer las muestras.

Para comenzar, se calienta agua para realizar el baño maría a 52,5 °C o una temperatura cercana que consiga que los viales que contienen el ácido preparado alcancen 50 °C al ser sumergidos en el agua. Mientras se calienta,

se prepara la mezcla con una concentración de 22ml/l de HF, un inhibidor, alcohol y agua destilada. Para controlar el ataque de la superficie del material es gracias al uso de compuestos químicos que regulen su acción, conocidos como agentes inhibidores de corrosión, mediante los cuales se busca obtener un ataque lo más homogéneo posible sobre toda la superficie evitando la pérdida excesiva de material en algunas zonas de la probeta [157].

Se prepara 100 ml de mezcla por cada tres recipientes utilizados. Se introducen en el baño maría tantos viales de plástico como muestras se vayan a atacar. Cuando la solución ha adquirido 50°C, se introducen las muestras en los viales, donde permanecen el tiempo correspondiente al ataque. Este ataque es notorio inmediatamente, debido a la aparición del burbujeo que origina la reacción, el cual persiste hasta que se retiran los substratos. Las burbujas varían su tamaño según la dimensión de los poros de las muestras a atacar. El color de la solución se altera notablemente para ambos tiempos puesto que conforme aumenta el tiempo de ataque, la superficie es más modificada (Figura 52).



Figura 52.- Cambio de color del ácido según los distintos tiempos de ataque, a) todos los ataques y b) 125 s y 625 s de 355-500 μm

Una vez transcurrido el tiempo correspondiente, se extraen las muestras (Figura 50) y se enjuagan en un recipiente con abundante agua destilada para cortar el ataque. Se limpian las muestras en el baño de ultrasonidos durante 10 minutos en otro recipiente con agua destilada. Tras esto, se vuelven a limpiar las muestras en ultrasonidos durante 10 minutos más, pero esta vez con alcohol. Finalmente, se secan las muestras adecuadamente con un secador de aire caliente.

B. Caracterización de la superficie atacada químicamente

a. Macrofotografías de la superficie

Se realizan macrofotografías de las muestras con una cámara Panasonic DMC-TZ40 con capacidad de 20X full HD, con el fin analizar las diferencias apreciables a simple vista tras los diferentes ataques.

b. Pérdida de masa para las diferentes condiciones de ataque

Antes del ataque, así como tras el mismo, es necesario medir la masa de las probetas, con el fin de analizar la pérdida de masa que origina la reacción. Esta medida del peso se realiza mediante la misma balanza de precisión utilizada en el Método de Arquímedes (Figura 24).

c. Rugosidad de la superficie y el interior de los poros

Tras el ataque químico, las muestras son sometidas a SEM y a confocal láser para la caracterización de la rugosidad. El protocolo a seguir es el mismo que para caracterizar los substratos sin atacar (apartado 3.2.1 d).

La adquisición de datos mediante confocal láser se complica debido a que las probetas adquieren una topografía más rugosa y con más detalles (picos, valles, islas, etc.) tras el ataque químico. El establecimiento de la cota máxima y la cota mínima se vuelve más confuso, debido a las dificultades para la identificación del último detalle percibido por el microscopio.

5 RESULTADOS Y DISCUSIONES

“Los imposibles de hoy serán los posibles de mañana”.

- Konstantin Tsiolkovsky -

5.1. Fabricación y caracterización de sustratos de Ti c.p. porosos

5.1.1 Propiedades físicas

La contracción experimentada por las muestras según el tamaño de espaciador tras la sinterización se ha estudiado para conocer la influencia del tamaño de poro en las dimensiones finales de las muestras. El estudio compara los parámetros de: diámetro medio para cada altura tomada, diámetro medio total, altura media y volumen medio antes y después del sinterizado.

Las gráficas de la Figura 53 muestran las variaciones de diámetro según la altura de las probetas, para cada tamaño de poro. El análisis de las mismas, demuestra que no se produce el fenómeno de contracción según reloj de arena en este tipo de sustratos. La altura media de los sustratos (tabla 8), presenta unas dimensiones pequeñas, lo que conlleva que este fenómeno no se perciba. Además, la mezcla de la que se parte es homogénea, por lo que se esperan contracciones uniformes, sin tomar direcciones preferenciales.

Se propone analizar la aparición de este fenómeno en las probetas de compresión, ya que en ellas este efecto podría actuar como concentrador de tensiones, causando desviación en los análisis.

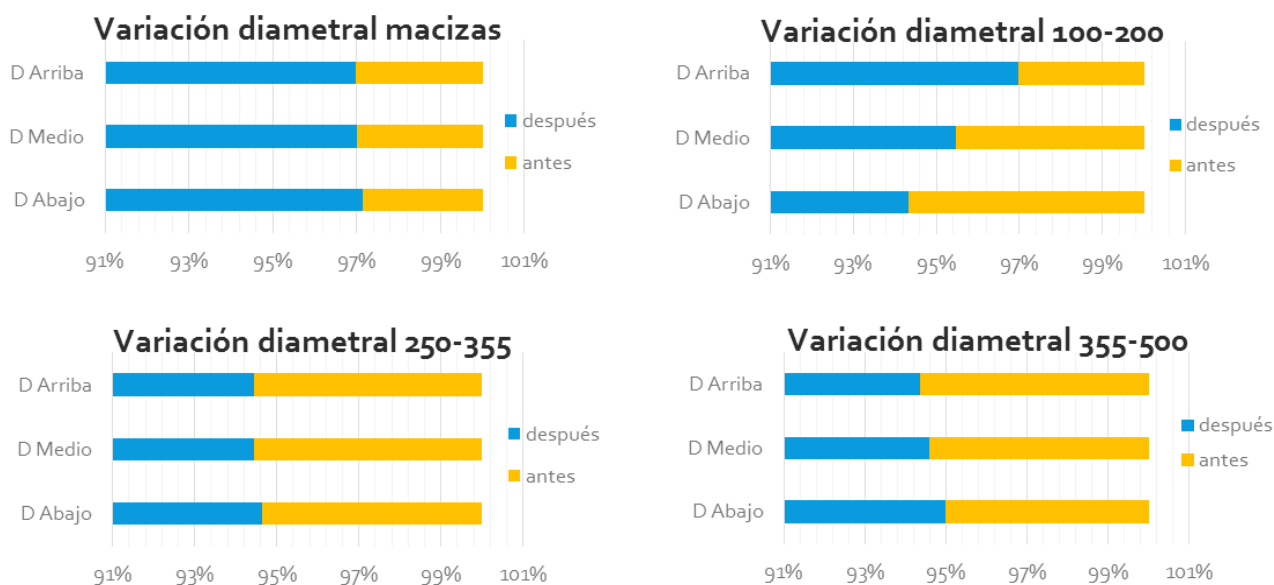


Figura 53.- Comparación contracción del diámetro según la altura para cada tamaño de poro antes y después de sinterizar.

Resultados y Discusiones

La Figura 54 presenta la variación de cada parámetro geométrico para cada tamaño de poro. Las tendencias de los resultados graficados manifiestan un aumento de contracción a medida que se incrementa el tamaño de los poros.

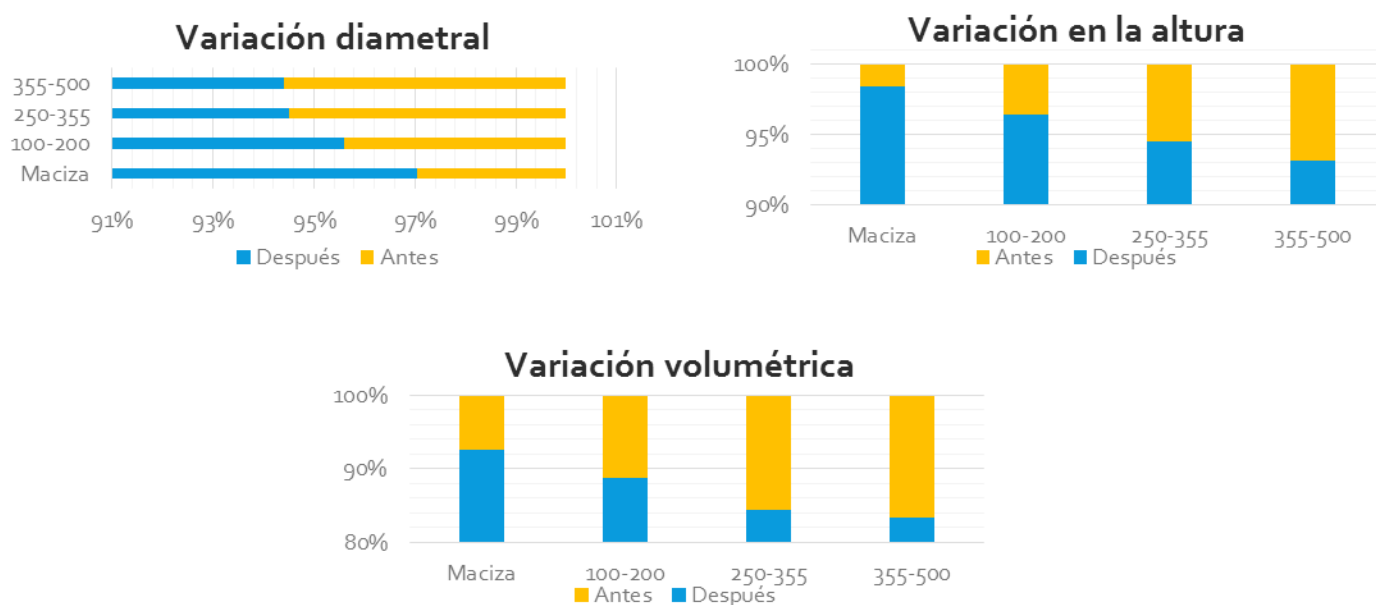


Figura 54.- Variación de diámetro, altura y volumen para cada tamaño de poro antes y después de sinterizar.

El diámetro de las muestras sufre un porcentaje de contracción superior al experimentado por la altura. Al ser la altura menor que el diámetro en todos los substratos caracterizados, el número de poros por unidad de longitud que puede haber a lo largo del diámetro es superior al número de poros que se pueden encontrar en la altura.

Tamaño de poro (μm)	Parámetros geométricos				Contracciones		
	D (mm)	Error (mm)	H (mm)	Error (mm)	Diámetro	Altura	Volumen
Macizas	12,03	$\pm 0,01$	5,37	$\pm 0,04$	2,97%	1,61%	7,38%
	11,67	$\pm 0,16$	5,29	$\pm 0,11$			
100-200	12,05	$\pm 0,01$	4,61	$\pm 0,05$	4,43%	3,62%	11,24%
	11,52	$\pm 0,01$	4,44	$\pm 0,06$			
250-355	12,03	$\pm 0,03$	4,56	$\pm 0,02$	5,50%	5,50%	15,62%
	11,37	$\pm 0,02$	4,31	$\pm 0,1$			
355-500	12,03	$\pm 0,01$	4,76	$\pm 0,05$	5,60%	6,85%	16,67%
	11,39	$\pm 0,02$	4,43	$\pm 0,03$			

Tabla 11.- Altura y diámetro medio para cada tamaño de poro antes y después de sinterizar y valores de las contracciones de diámetro, altura y volumen para cada tamaño de poro.

Las conclusiones extraídas tras estos razonamientos, corroboran por una parte que la contracción debida a la sinterización para probetas cuyo diámetro sea al menos 2,5 veces mayor que la altura no manifiesta el fenómeno de contracción en forma de reloj de arena. Además, la dependencia directa de la contracción con el tamaño y número de poros presentes en las piezas queda demostrado.

La densidad de las muestras obtenidas tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas finales de los substratos desarrollados. Es requisito conocer el valor de la densidad que se pretende conseguir a la hora de fabricar los mismos. Se calcula la densidad teórica de las muestras obtenidas mediante la regla de mezclas. De esta forma, un substrato cuyo volumen está compuesto a partes iguales de NH_4HCO_3 y Ti c.p., posee una densidad corregida por la curva de compresibilidad de 2,6 g/cm³. Puesto que el espaciador es eliminado

mediante un proceso térmico al vacío, dicha densidad sería de $1,9 \text{ g/cm}^3$ idealmente. Los substratos macizos por su parte tendrían una densidad teórica de $4,5 \text{ g/cm}^3$, igual a la del Ti c.p.

Una vez conocidos estos valores, se obtienen las distintas variaciones de densidad tras cada proceso realizado durante la fabricación de los substratos para cada tamaño de poro (Figura 55). Se establecen ejes diferentes para analizar los resultados de las muestras macizas y de las porosas, por poseer diferente orden de magnitud.

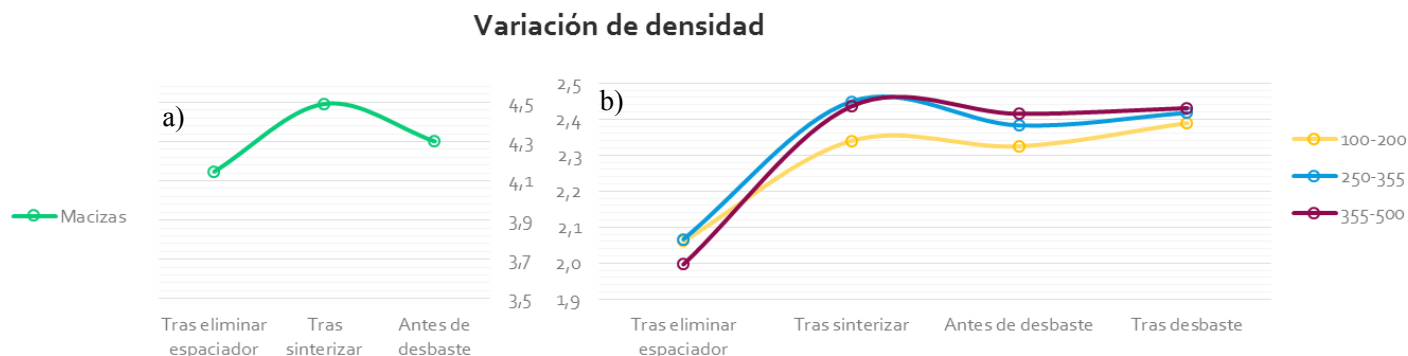


Figura 55.- Análisis de la variación de la densidad por proceso para cada tamaño de espaciador

Los resultados de densidad tras eliminación de espaciador y tras la sinterización se obtuvieron tomando medida geométrica de cada probeta, y los resultados antes de desbaste y tras desbaste se obtuvieron mediante el método de Arquímedes. Para las macizas no se tomó medida después de desbaste, puesto que tras abrir la superficie no aparecen poros que estuvieran cerrados y la densidad no varía de manera apreciable.

La diferencia de densidad debida al proceso de caracterización se muestra en la Tabla 12. La variación se ha calculado comparando los resultados tras sinterización y antes de desbaste (correspondientes al mismo momento del proceso). Los datos hallados mediante Arquímedes son entre un 0,6 % y un 4 % menores que los obtenidos gracias a las medidas geométricas. La medida geométrica se vale de instrumentos con apreciación hasta 0,01 mm. Por otro lado, los resultados procedentes del método de Arquímedes poseen desviaciones debido a la poca repetitividad en la medición del peso saturado. Tras la comparación de resultados, se muestra que la diferencia de magnitud entre ambos procedimientos es pequeña.

Variación método de obtención de datos	
100-200	0,64 %
250-355	2,71 %
355-500	0,85 %
Macizas	4,25 %

Tabla 12.- Diferencia de la variación de densidad entre los diferentes métodos de obtención.

El análisis de las probetas macizas, muestra cómo la densidad es menor que la esperada antes de sinterizar. Esto es razonable por no haber tenido en cuenta la porosidad introducida por el proceso de fabricación. Dicha porosidad es inherente al proceso de pulvimetalurgia y totalmente independiente del hecho de añadir o no espaciador a la mezcla de polvos a utilizar. Al someter los substratos a altas temperaturas, dichos poros se reducen, tal y como se ha comprobado en el análisis de contracciones, derivando así en un aumento de la densidad (Figura 55a).

La variación de densidad entre medida geométrica y Arquímedes es más apreciable para las probetas macizas, ya que los poros no son apreciables en el cálculo de densidad por medida geométrica conforme disminuye su tamaño (hecho que para los tamaños de espaciador que barajamos en las probetas porosas, no es tan relevante). Siendo la exactitud del método de Arquímedes mayor, se afirma que la densidad final de los substratos no alcanza la esperada, sino que es un 4,4% menor.

Se calcula para cada tamaño de poro la variación que implica tanto el proceso de sinterización como el de desbaste (Figura 56). La evaluación de la gráfica, indica cómo la densidad aumenta tras la sinterización, entre

un 13,5 y un 22 %, siendo dicho aumento más significativo al incrementarse el tamaño de poro. Nuevamente se corrobora que la sinterización afecta de manera más significativa a medida que los poros de las probetas son más voluminosos.

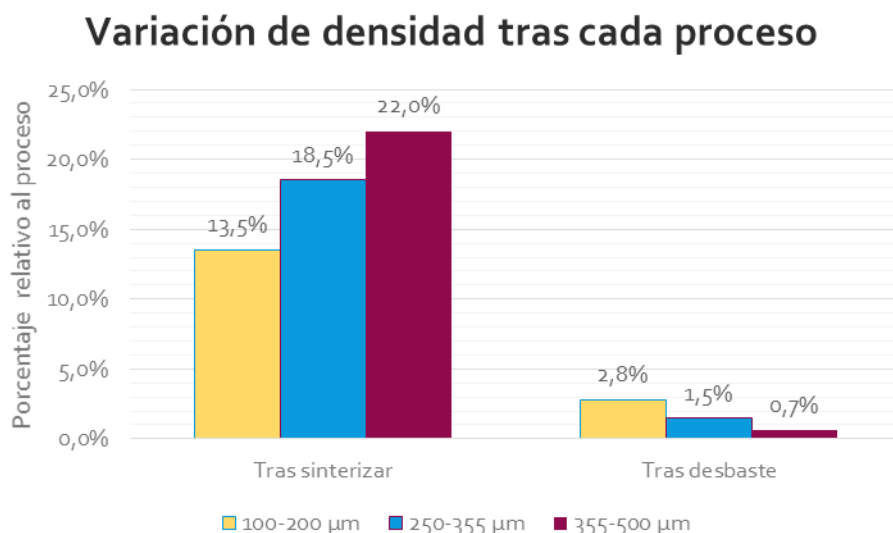


Figura 56.- Variación de densidad debida al proceso de sinterización y desbaste para cada tamaño de poro

La Figura 55 expone que la preparación metalográfica de las muestras afecta a la densidad en menor medida que la sinterización. El aumento de densidad debido al desbaste, ronda valores entre un 3 y un 0,7 %, y posee una relación inversa al tamaño de poro (Figura 56). Las probetas tras sinterizar poseen una capa superficial en la que los poros son difícilmente observables, por las posibles deposiciones de óxido o simplemente porque la superficie del material no se encuentra totalmente abierta. La variación de densidad tras desbaste depende de varios parámetros independientes entre sí (densidad del óxido depositado, longitud de la capa eliminada por desbaste, densidad de dicha capa, etc.), por lo que este resultado no puede tenerse en cuenta como algo representativo.

Las probetas porosas poseen una densidad superior a la esperada, desde el momento en el que se elimina el espaciador (Tabla 13). Se aprecia una tendencia que relaciona el tamaño del poro con la diferencia entre la densidad esperada y la obtenida (a mayor tamaño de poro, más contracción, produciéndose un aumento de la densidad no reflejado en la regla de mezclas).

Tamaño de poro (μm)	Aumento de densidad respecto a la esperada
100-200	25,8%
250-355	27,2%
355-500	27,9%

Tabla 13.- Aumento de la densidad de los substratos respecto a la esperada según el tamaño de poro

5.1.2 Caracterización de la porosidad

El porcentaje de porosidad deseada equivale al 50% del volumen de las muestras. Dicha porosidad se ha evaluado, como se explicó en el apartado experimental, mediante medidas geométricas, Arquímedes y análisis de imagen. Los datos obtenidos por análisis de imagen se analizarán aparte por no poderse comparar la porosidad superficial que se halla por este método con la porosidad volumétrica obtenida por los otros dos. Además, se observará la superficie de las muestras mediante SEM a pocos aumentos y se valorará cualitativamente.

Al igual que para la densidad, se aprecian diferencias entre medidas de porosidad en la misma etapa del proceso debido al empleo de dos métodos basados en diferentes parámetros. La diferencia entre métodos queda reflejada en la Tabla 14. Dicho error es pequeño entre los métodos de Arquímedes (medida antes y después de desbaste) y geométrico (medida antes y después de sinterizar) pero bastante mayor entre Arquímedes y análisis de imagen. Esto se debe a que el método de análisis de imagen solo tiene en cuenta la porosidad y el área de una cara de los substratos, dando como resultado una medida inexacta. Sin embargo, este método permite tener una idea muy aproximada de la distribución de los poros sobre la superficie y del tamaño y forma de los mismos.

Error entre métodos		
Tamaño de poro (µm)	Geométrico-Arquímedes	Arquímedes-análisis de imagen
100-200	0,7 %	9,5 %
250-355	3,3 %	7,7 %
355-500	0,3 %	4,8 %

Tabla 14.- Diferencia relativa entre procesos de medida de porosidad

La porosidad volumétrica total e interconectada tras cada etapa según el tamaño de poro, así como su error se puede observar en la Tabla 15.

Tamaño de poro (µm)	Tras eliminar espaciador (%)		Tras sinterización (%)		Antes de desbaste (%)				Tras desbaste (%)			
	Porosidad	Error	Porosidad	Error	Porosidad	Error	P.inter.	Error	Porosidad	Error	P.inter.	Error
Maciza	7,98	±0,56	0,34	±0,32	4,50	±0,28	3,67	±0,22	-	-	-	-
100-200	54,27	±0,21	48,09	±2,03	48,42	±0,08	44,72	±0,03	46,99	±1,03	44,28	±1,27
250-355	54,15	±0,53	45,62	±0,73	47,13	±0,84	44,05	±2,13	46,36	±0,82	41,97	±2,89
355-500	55,31	±0,89	46,55	±2,36	46,70	±1,89	41,00	±3,27	46,07	±0,96	41,53	±1,38

Tabla 15.- Porosidad total e interconectada de los substratos tras cada etapa de fabricación según el tamaño de poro. Sinterización mediante medidas geométricas y desbaste mediante el método de Arquímedes.

Los substratos macizos poseen cierta porosidad, como se adelantaba al analizar la densidad de las muestras. Dicha porosidad tras la sinterización, si se evalúa mediante medidas geométricas sería casi inapreciable, mientras que el método de Arquímedes sí es capaz de evaluarla.

El estudio de dichos parámetros se ha simplificado gracias al procesado gráfico de los datos de variación de porosidad tras cada etapa del proceso, para cada tamaño de poro (Figura 57). La porosidad es mayor de la esperada y no presenta una relación clara con la variación del tamaño poro, tras la eliminación del espaciador. Este hecho era de esperar ya que pese a estar compactados los polvos de titanio, aún no se encuentran fuertemente conectados entre ellos.

La porosidad disminuye tras la sinterización, obteniendo un valor menor del esperado. El resultado anterior coincide con el extraído de la evaluación de la densidad, ya que ésta tampoco coincidía tras la eliminación de espaciador con el valor esperado, sin guardar tampoco una relación con el tamaño del poro. La densidad y la porosidad poseen tendencias correlacionas tras la sinterización.

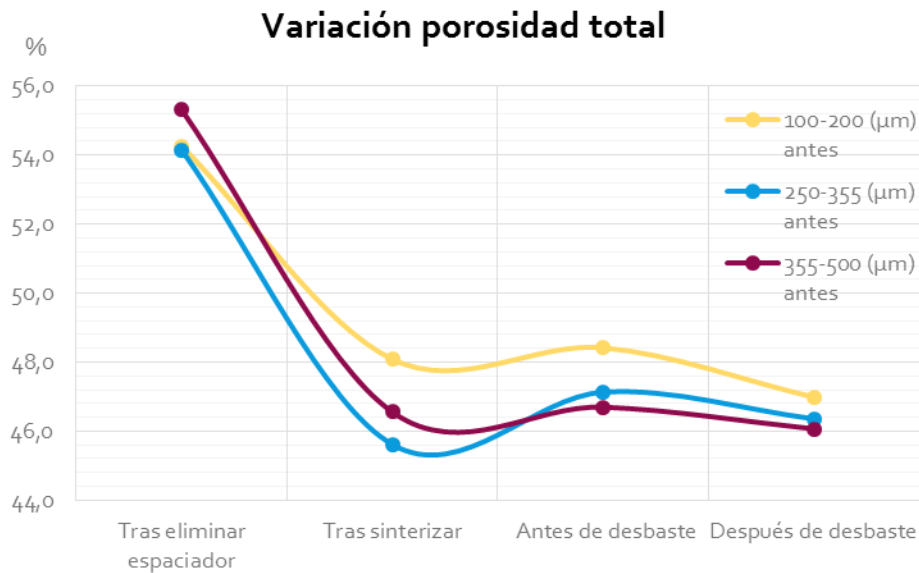


Figura 57.- Variación de porosidad total según el tamaño de poro y tras las distintas etapas de fabricación de los substratos.

Por otro lado, la porosidad observada en la gráfica de la Figura 57 presenta una variación mucho mayor tras la sinterización que tras el desbaste, corroborando los resultados extraídos del análisis de la densidad una vez más. La variación relativa a cada proceso se relaciona con el tamaño de poro en la gráfica de la Figura 58. Siguiendo la misma tendencia que la densidad, la variación de porosidad tras la sinterización es mayor cuanto mayor sea el tamaño de poro de los substratos. La tendencia observada tras el desbaste, pese a que se produce menor variación tras el desbaste cuanto mayor sea el tamaño de poro de las muestras, no se puede generalizar.

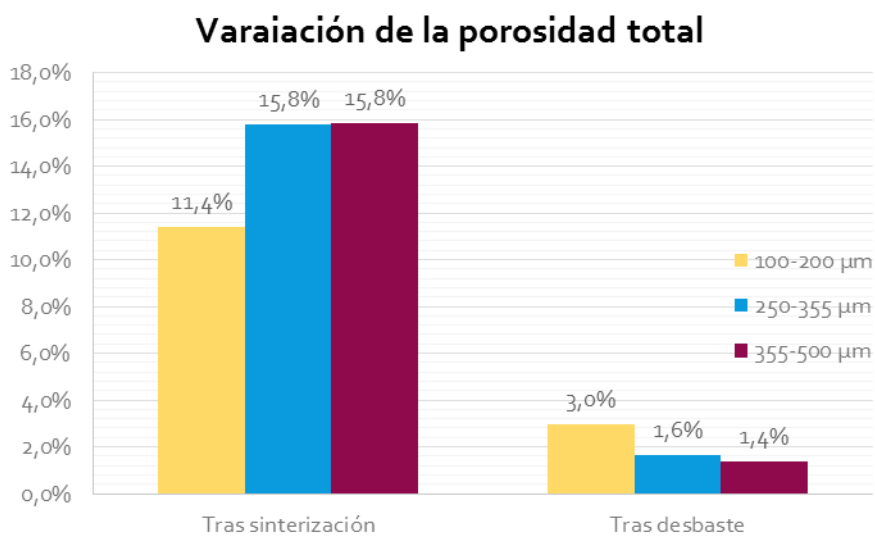


Figura 58.- Variación de la porosidad según cada etapa para cada tamaño de poro.

En la Tabla 15 se representa la porosidad interconectada para cada tamaño de grano. Para facilitar el análisis, se observan dichos valores comparados con la porosidad total antes y tras el desbaste para comprender como evoluciona dicho parámetro (Figura 59). También se ha aprovechado para comparar cada sustrato con la porosidad ideal (50%). La porosidad interconectada disminuye con el tamaño de poro. Esto es consecuencia a que la sinterización afecta más en ese sentido a los poros pequeños, tendiendo a unirlos para disminuir su energía superficial.

Variación de porosidad con el desbaste

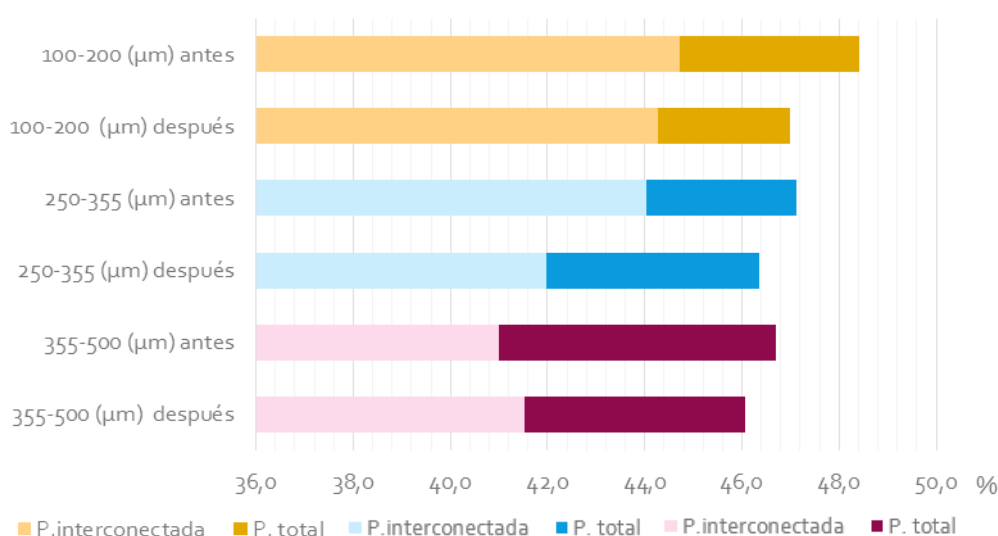


Figura 59.- Variación debida al desbaste de la porosidad total e interconectada con el tamaño de grano.

La porosidad interconectada disminuye tras el desbaste, como ocurriría con la total, hasta que simultáneamente en el sustrato existen tamaños de poro bastante grandes y la porosidad interconectada antes del desbaste es un 12% menor que la total.

La apertura de los poros de la superficie tiene lugar durante el desbaste. Este hecho no afecta en gran medida a la porosidad interconectada hasta que el tamaño de poro es tal que la proximidad entre poros en la superficie de las muestras es pequeña comparada con su tamaño. Es el caso de las muestras con tamaños de poros comprendidos entre 355-500 μm. Por otro lado, cuanto menos porosidad interconectada se tenga antes del desbaste, más poros susceptibles a interconectarse existen en las muestras. Por lo tanto, al aumentar el número de poros con esta posible tendencia y disminuir la distancia que existe entre ellos, la porosidad interconectada resulta ser mayor.

La porosidad superficial de las muestras, el factor de forma, gracias al cual se podrá comprobar la similitud de los poros con esferas y el diámetro equivalente de los poros medidos se obtienen mediante análisis de imagen para cada tamaño tipo de muestra. Dichos valores se encuentran recogidos en la Tabla 16.

Tamaño de poro (μm)	Análisis de imagen ambas poblaciones						
	Porosidad (%)	Error (%)	Factor de forma	Error Ff	Diámetro eq. (μm)	Error D.eq. (μm)	Nº objetos por muestra
100-200	51,5	± 1,28	0,81	± 0,059	84,3	± 14,96	441 ± 87
250-355	49,9	± 1,94	0,88	± 0,044	68,3	± 25,67	363 ± 177
355-500	48,3	± 4,28	0,96	± 0,004	28,4	± 6,08	564 ± 134

Tabla 16.- Parámetros obtenidos a partir de análisis de imagen para cada tamaño de poro.

La porosidad obtenida tras la preparación metalográfica de los substratos mediante la técnica de análisis de imagen es mayor que la obtenida gracias al método de Arquímedes. Como se comentó anteriormente, la porosidad obtenida proporcionada por análisis de imagen no es exacta, debido a que únicamente tiene en cuenta parte de la superficie de las muestras, siendo imposible por tanto estimar el volumen poroso que existe en el interior de los substratos.

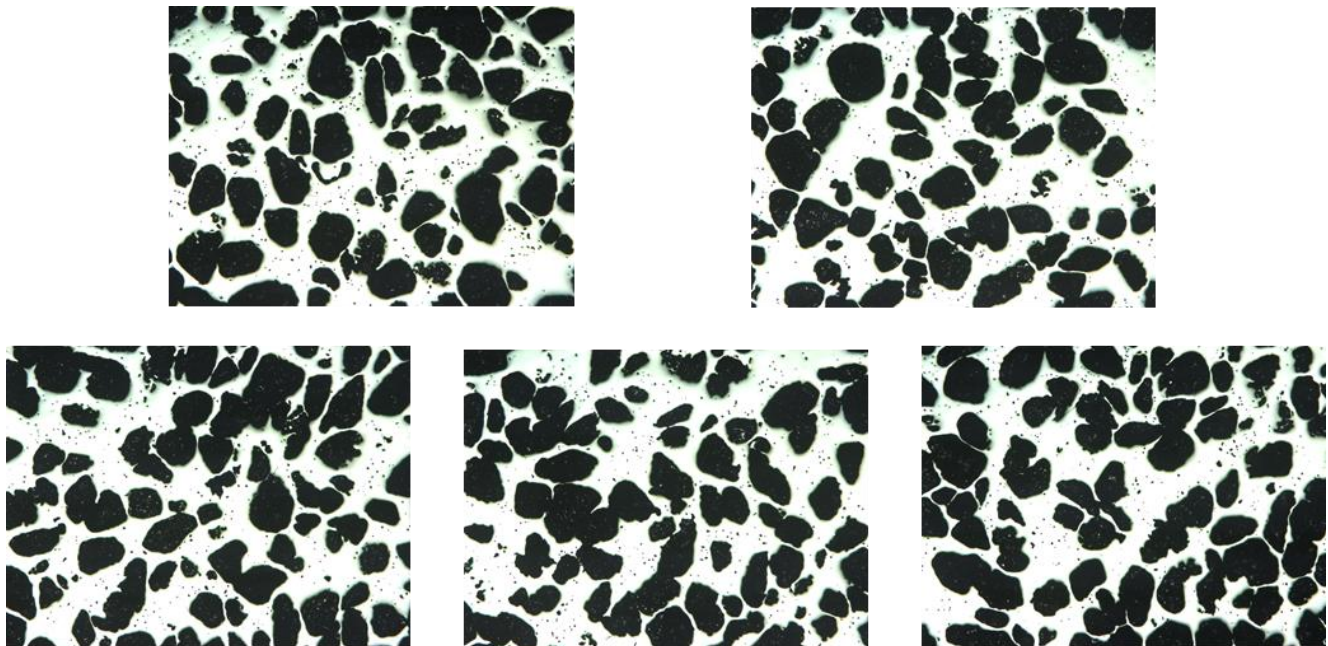


Figura 60.- Imágenes de substrato poroso con tamaño de poro 100-200 μm para análisis de imagen.

El estudio de las imágenes obtenidas para cada tamaño de poro (Figura 60, Figura 61, Figura 62), indica la existencia de dos poblaciones de poros diferenciadas (cómo se adelantó en el apartado experimental). Aquellos poros con diámetro menor y una forma más esférica son consecuencia del proceso de pulvimetalurgia a partir del cual se obtienen las probetas. Aquellos con diámetro equivalente claramente superior (observables a simple vista) y cuya forma sea menos esférica, se corresponden con los generados gracias al espaciador.

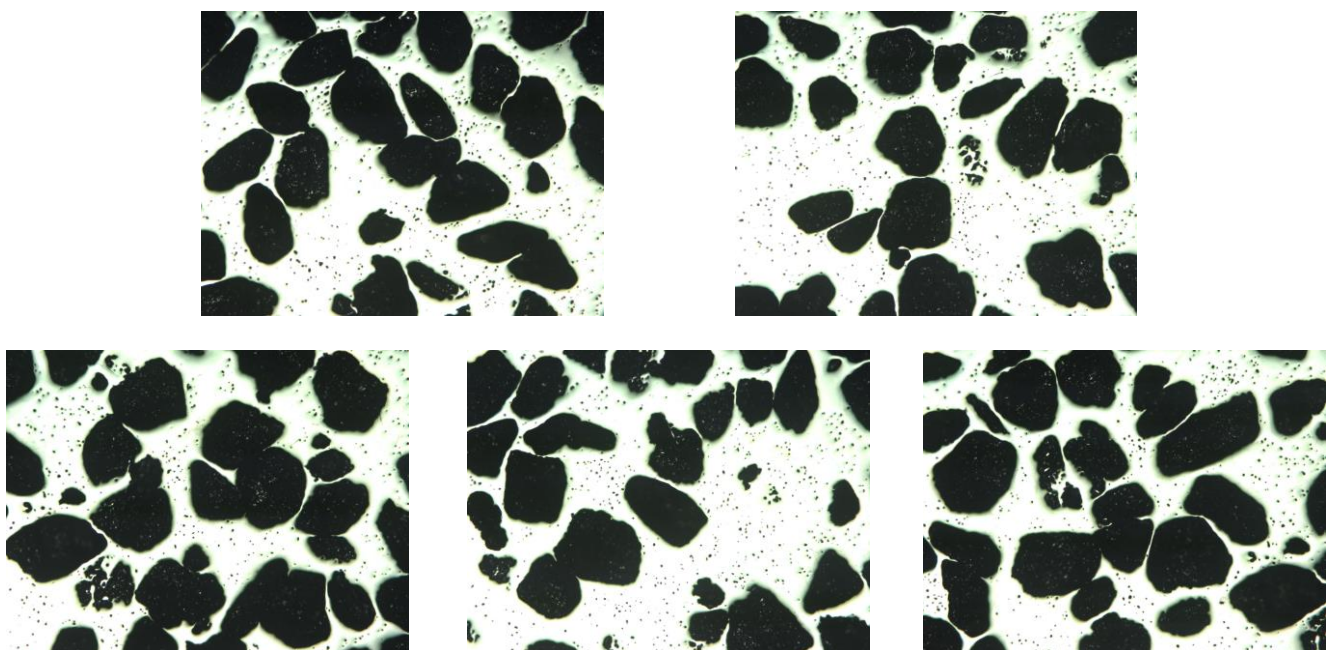


Figura 61.- Imágenes de substrato poroso con tamaño de poro 250-355 μm para análisis de imagen.

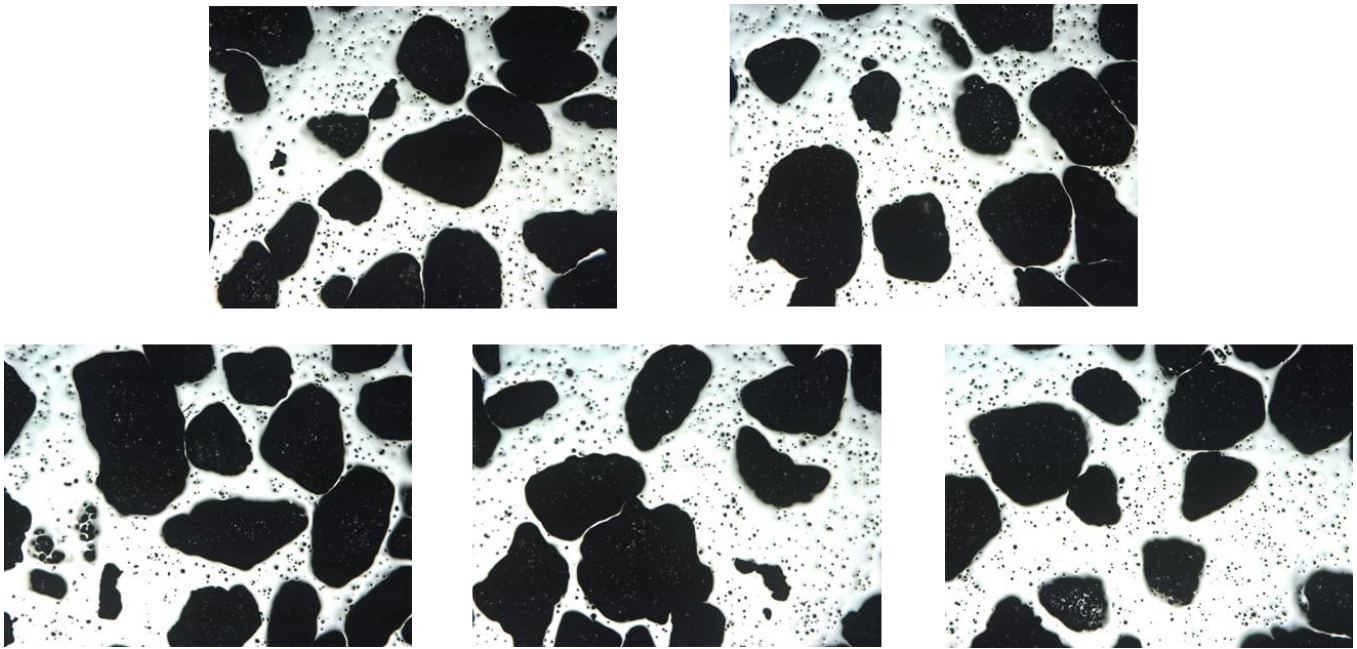


Figura 62.- Imágenes de sustrato poroso con tamaño de poro 355-500 μm para análisis de imagen.

El resultado final difiere mucho de lo esperado debido a que en el primer análisis se han contabilizado ambas poblaciones para obtener el diámetro equivalente. De igual modo el factor de forma obtenido sugiere una forma de poro esférica mientras la realidad muestra cómo, en general, los poros no se asemejan a círculos perfectos.

La variación entre los valores esperados y los obtenidos para diámetro equivalente y factor de forma, aumenta a medida que el tamaño de poro crece. Esta tendencia es consecuencia de que en las imágenes tomadas aparezca una menor población de poros debidos al espaciador conforme aumenta el tamaño del poro. Por lo tanto, pese a que el valor de diámetro equivalente obtenido tenga menos error para tamaño de poro de 355-500 μm , su módulo se aleje del esperado.

Para evitar llegar a conclusiones erróneas, se realiza un segundo análisis de imagen. Este análisis de imagen consiste en diferenciar las poblaciones de poros a partir de un valor de diámetro equivalente. Se toma como frontera entre las poblaciones de poros 50 μm , para todos los sustratos. Podría variarse dicho límite según el tamaño de poro del sustrato en cuestión. Sin embargo, esto no sería correcto ya que puede que de ese modo estemos dejando fuera algunos poros debido al espaciador.

En primer lugar, se estudia la variación entre ambos análisis para cada tamaño de poro y al final se compararán los factores de forma de los tres tamaños entre sí.

De este segundo análisis para el tamaño de poro 100-200 μm , se extraen las siguientes conclusiones. El factor de forma disminuye, como se preveía. El diámetro equivalente medio ha aumentado como era de esperar, situándose ahora sí, dentro del rango que le corresponde. El error del factor de forma ha disminuido, mientras que el correspondiente al diámetro equivalente ha aumentado.

Al no tener en cuenta todos aquellos poros no relacionados con el espaciador, cuyo factor de forma es más cercano a 1, el factor de forma del resto de poros disminuye. Sin embargo, en lo que a diámetro equivalente respecta, la población de poros caracterizada sí pertenece al rango esperado pese a que su error aumente por ampliar el rango al que pertenecen la mayoría de los poros analizados.

Tamaño de poro 100-200 μm	Análisis de imagen población NH_4HCO_3				
	Factor de forma	Error Ff	Diámetro eq. (μm)	Error D.eq. (μm)	Nº objetos medidos por muestra
Sin distinguir	0,81	$\pm 0,06$	84,30	$\pm 14,96$	441 \pm 87
Distinguiendo	0,67	$\pm 0,03$	161,14	$\pm 28,5$	178 \pm 5

Tabla 17.- Comparación de los datos obtenidos mediante análisis de imagen distinguiendo y sin distinguir las distintas poblaciones de poros para tamaño de poro 100-200 μm .

El factor de forma también disminuye en el caso de sustratos con tamaño de poro perteneciente a 250-355, de igual modo que correspondiente error. Esto también ocurriría para el caso de tamaño de poro anterior. El diámetro equivalente aumenta, situándose en un valor dentro del rango requerido. El error del diámetro equivalente en esta ocasión disminuye. Se ha pasado a medir el 19 % de los poros presentes en las imágenes. Al eliminar una gran cantidad de poros pequeños y pertenecer casi todos los poros considerados al rango deseado, el error disminuye.

Tamaño de poro 250-355 μm	Análisis de imagen población NH_4HCO_3				
	Factor de forma	Error Ff	Diámetro eq. (μm)	Error D.eq. (μm)	Nº objetos medidos por muestra
Sin distinguir	0,88	$\pm 0,04$	68,28	$\pm 25,67$	363 \pm 177
Distinguiendo	0,67	$\pm 0,01$	261,54	$\pm 9,1$	69 \pm 10

Tabla 18.- Comparación de los datos obtenidos mediante análisis de imagen distinguiendo y sin distinguir las distintas poblaciones de poros para tamaño de poro 250-355 μm .

El análisis de los datos de los sustratos con tamaño de poro comprendido entre 355-500 μm , se observa como la variación entre el número de poros medidos antes y tras hacer la distinción de poblaciones, es la más acusada de los tres casos. El hecho de que el 94% de los poros medidos antes de hacer la distinción de poblaciones, correspondieran a poros pequeños, explica por qué antes el factor de forma era tan cercano a 1 y con un error tan bajo. Dicho error aumenta tras hacer la distinción, ya que la diferencia entre las formas de los poros debidos al espaciador es mayor. El diámetro equivalente medio no se encuentra dentro del rango esperado. Esto se debe a la incapacidad de los poros de mantener su volumen, una vez eliminado el espaciador, durante la sinterización y el posterior desbaste (aunque en menor medida).

Tamaño de poro 355-500 μm	Análisis de imagen población NH_4HCO_3				
	Factor de forma	Error Ff	Diámetro eq. (μm)	Error D.eq. (μm)	Nº objetos medidos por muestra
Sin distinguir	0,96	$\pm 0,004$	28,37	$\pm 6,08$	564 \pm 134
Distinguiendo	0,71	$\pm 0,029$	293,42	$\pm 28,2$	32 \pm 5

Tabla 19.- Comparación de los datos obtenidos mediante análisis de imagen distinguiendo y sin distinguir las distintas poblaciones de poros para tamaño de poro 355-500 μm .

La probabilidad de propagación de grietas en el interior de los poros disminuye al aumentar el factor de forma. Este dato analizado junto con la porosidad interconectada, debe tratarse al analizar el comportamiento mecánico de las muestras.

La distinción de poblaciones de poros no se ha ejecutado de la manera más adecuada. En futuros trabajos deberá optimizarse dicho análisis, diferenciando los tamaños durante la toma de datos al realizar el análisis de imagen.

Para finalizar la discusión de la porosidad, se procesan imágenes más precisas de las superficies de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 63). En dichas imágenes, se observa claramente cómo la porosidad pequeña existente en todos los substratos, incluyendo los macizos, poseen una forma circular y un tamaño claramente menor a la porosidad debida al espaciador. Es posible diferenciar el tamaño de poro al que corresponden los substratos al observar estas imágenes. Cabe destacar que la superficie interna de los poros no es lisa, sino que posee cierta rugosidad que puede conllevar una concentración de tensiones en contra posición al posible aumento en la oseointegración.

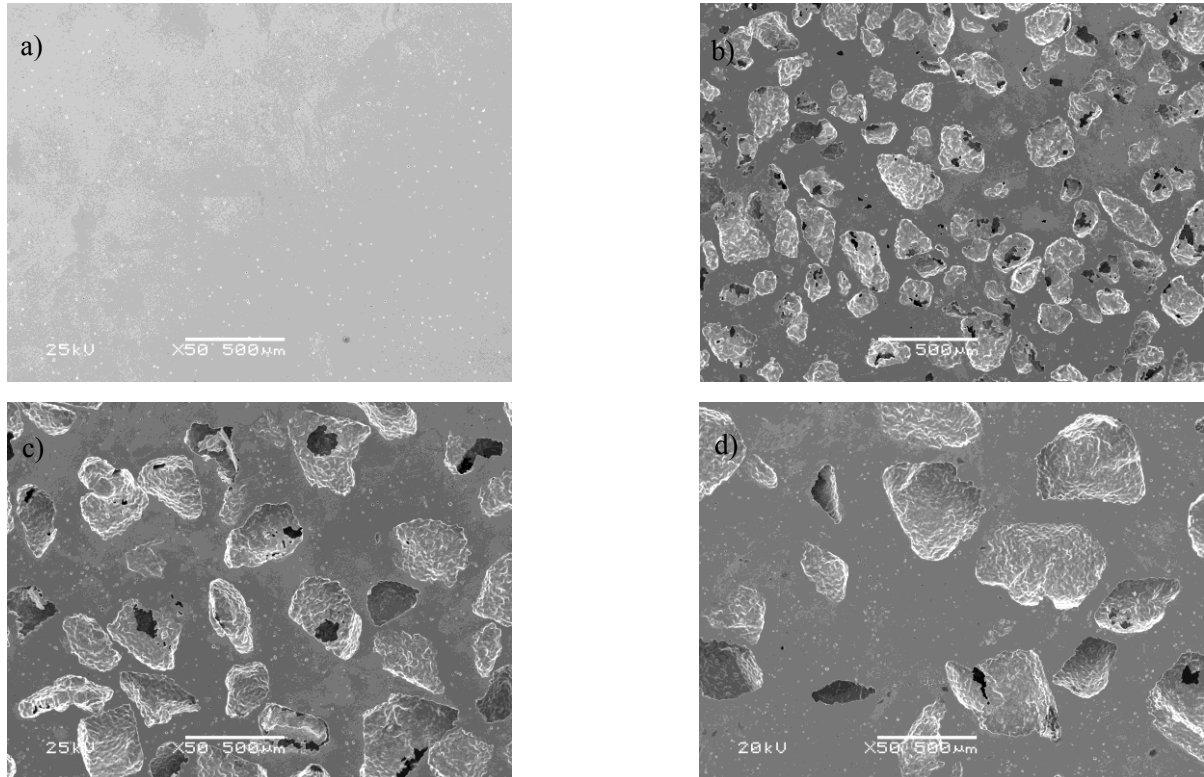


Figura 63.- Imágenes tomadas a la superficie de substrato macizo (a) y porosos con tamaño de poro 100-200 μm (b), 250-355 μm (c) y 355-500 μm (d) mediante SEM a 50X.

5.1.3 Comportamiento mecánico

Los ensayos de compresión realizados sobre los substratos, están basados en la norma ASTM E9. Las curvas tensión-deformación obtenidas son las que se muestran en la Figura 64.

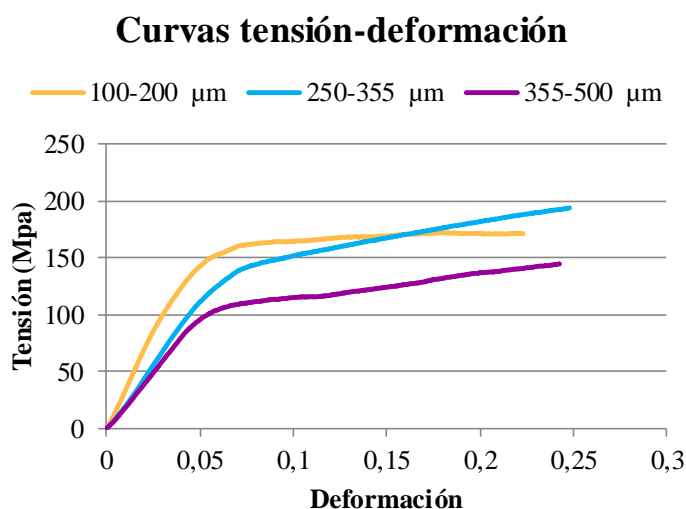


Figura 64.- Curvas tensión-deformación para cada tamaño de poro

Los datos obtenidos tras procesar dichas gráficas representan la caracterización mecánica realizada a las probetas. Los resultados se pueden observar en la Tabla 20.

Tamaño de poro (μm)	Parámetros mecánicos muestras		
	E (Gpa)	E _c (Gpa)	Límite de fluencia (Mpa)
100-200	3,2	26	126,9
250-355	2,3	23,1	117,8
355-500	2	19,7	97,6
Hueso	-	22/25	150/170

Tabla 20.- Parámetros mecánicos característicos según el tamaño de poro de los substratos y del hueso [158]

El módulo de Young de las probetas cuyo tamaño de poro se encuentra entre 100-200 μm y 250-355 μm es semejante al del hueso. Sin embargo, ningún límite de fluencia alcanza el valor de la resistencia del hueso cortical. Este hecho no invalida los resultados obtenidos, ya que tras el crecimiento del hueso hacia el interior del implante, este valor de límite de fluencia incrementará.

El factor más influyente sobre la resistencia y rigidez de substratos con porosidad semejante, es el tamaño de poro. Dichas características mecánicas disminuyen a medida que aumenta el tamaño de poro de las muestras. La cantidad de matriz de Ti conectada es mayor cuanto menor es el poro, presentando así valores mayores de resistencia y rigidez.



Figura 65.- Comparación macroscópica de las muestras antes y después del ensayo de compresión.

5.1.4 Rugosidad de la superficie externa de titanio y del interior de los poros

Mediante confocal láser se analizan una gran cantidad de parámetros, gracias a los cuales se caracteriza detalladamente la rugosidad superficial de las muestras. Los valores numéricos más representativos serían la altura media aritmética (S_a), la altura media cuadrática (S_q) y la altura máxima medida (S_z). Estos datos se han obtenido, tal y como se recoge en el apartado experimental, tanto para la parte plana de las muestras porosas como para el interior de los poros, a distintos aumentos, y tras la realización de una serie de operaciones para eliminar diferencia de alturas debidas a la inclinación de la muestra, por ejemplo.

Además, se cuenta también con imágenes SEM, gracias a las cuales se puede analizar la rugosidad cualitativa de la superficie de las probetas. Las imágenes de todos los substratos se han tomado diferenciando las zonas de estudio.

Parte general:

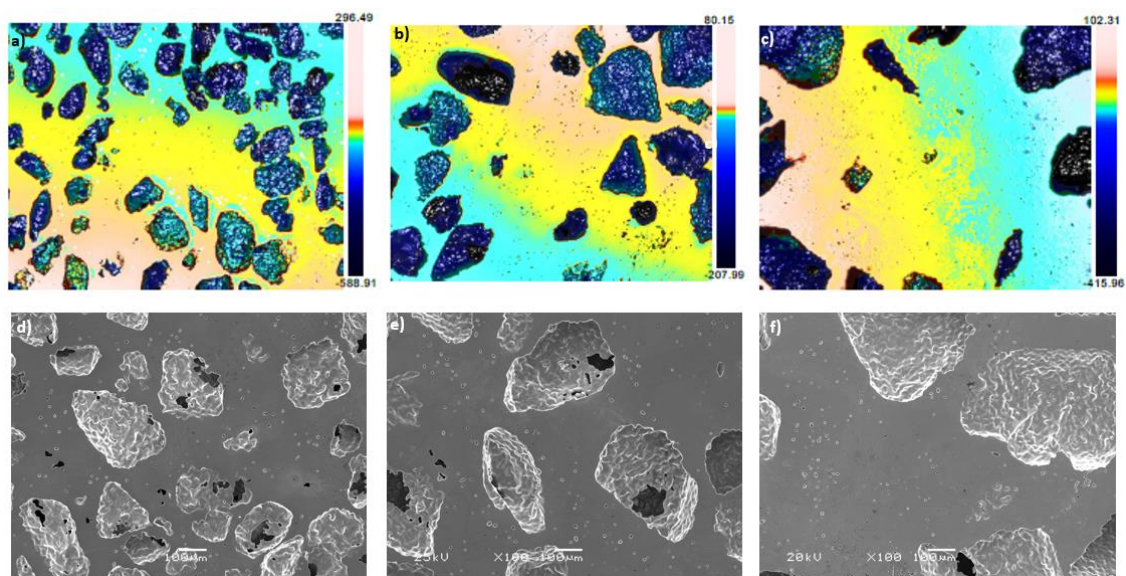


Figura 66.- Imágenes generales de la superficie de las muestras. a) 100-200 μm 10x confocal. b) 250-355 μm 10x confocal. c) 355-500 μm 10x confocal. d) 100-200 μm 100x SEM. e) 250-355 μm 100x SEM. f) 355-500 μm 100x SEM.

Las imágenes obtenidas a pocos aumentos (Figura 66 a), b) y c)) muestran cómo en las probetas coexisten zonas planas de titanio y zonas porosas. El cálculo de la rugosidad contemplaría de esta forma tanto las paredes del poro como la parte plana lo que se traduce en un incremento la rugosidad, y en distintas tendencias en los parámetros según los aumentos a los que esté tomada la imagen (ver ANEXO: parámetros de rugosidad SensoMap).

El microscopio electrónico de barrido a pocos aumentos (50x, 100x y 200x) también obtiene zonas en las que se observan tanto matriz de titanio como los poros producidos por el espaciador y el proceso de fabricación (Figura 66 c, d y e). Las imágenes permiten determinar rasgos comunes entre las distintas probetas. Por un lado, no se aprecia aún la rugosidad relativa a la zona plana de las probetas, mientras que la rugosidad interna de los poros es apreciable desde 50x (ver ANEXO: imágenes SEM). Se deduce por tanto, que la rugosidad de los poros es mayor que la rugosidad correspondiente a la parte plana de titanio presente entre ellos.

La Figura 66 confirma la variación de tamaño para la gran mayoría de los poros, al pasar de un rango de espaciador a otro. Sin embargo, como se concluyó en análisis de imagen, algunos poros poseen un tamaño mayor del deseado. Concretando para el caso de 355-500 μm , se observa existencia tanto de poros que pertenecen al rango tamizado, como de otros de un tamaño menor, La razón es que a medida que aumenta el tamaño de los poros, la contracción de su volumen se hace más apreciable.

La diferencia entre el contorno de los poros generados por el espaciador y los debidos al proceso de fabricación de las muestras también se observa en las imágenes anteriores. Se puede afirmar que mientras el perímetro de estos últimos es regular (“poros lisos”), el borde de los primeros es totalmente irregular, incrementando la rugosidad de la superficie. Aunque la mezcla de Ti c.p. y NH_4HCO_3 fue agitada para homogeneizarla, la población de poros de mayor tamaño tiene una distribución heterogénea, al igual que la población de poros esféricos, derivando en una rugosidad no uniforme de la superficie.

Parte plana:

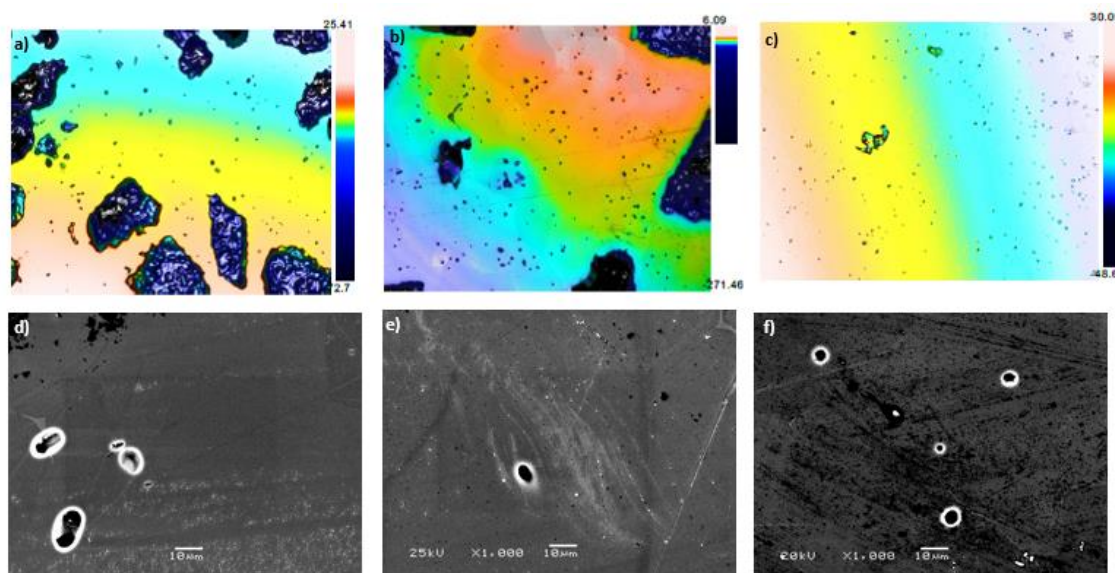


Figura 67.- Imágenes de la zona plana de titanio presente entre los poros de las muestras. a) 100-200 μm 20x confocal. b) 250-355 μm 20x confocal. c) 355-500 μm 20x confocal. d) 100-200 μm 1000x SEM. e) 250-355 μm 1000x SEM. f) 355-500 μm 1000x SEM.

La zona plana se caracteriza hasta 1000x aumentos, ya que a partir del mismo se dejan de apreciar aspectos relevantes sobre la superficie de las probetas. En la Figura 67 d), e) y f) se aprecia cierta nano y micro-rugosidad (más patente en las muestras de 355-500 μm), esparcida por casi la totalidad de la superficie. En las mismas se observa el aumento de rugosidad al aumentar el tamaño de poro.

Parte poro:

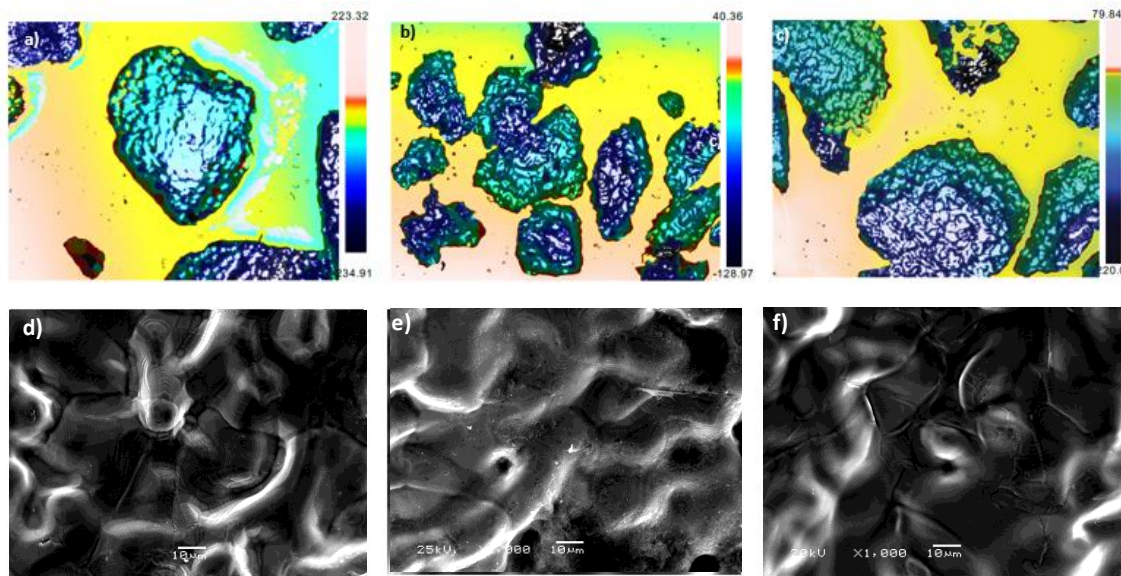


Figura 68.- Imágenes de los poros de cada muestra. a) 100-200 μm 20x confocal. b) 250-355 μm 20x confocal. c) 355-500 μm 20x confocal. d) 100-200 μm 1000x SEM. e) 250-355 μm 1000x SEM. f) 355-500 μm 1000x SEM.

Para medir de una manera más precisa la rugosidad existente en el interior de los poros, se analizan también imágenes a 50x aumentos, tratando de enfocar la pared del poro, además de lo estudiado para la matriz remanente de Ti (ver ANEXO: parámetros de rugosidad SensoMap).

Las imágenes de la Figura 68 revelan la presencia de superficie estratificada, no apreciada en la superficie del titanio remanente. Estos estratos pueden ser consecuencia de dos factores: de la interacción entre las superficies de titanio y de bicarbonato de amonio o bien resultado del pulido químico. Este pulido químico, en la superficie plana está aplicado conjuntamente con un pulido mecánico que podría ocasionar la eliminación de estos estratos.

Las imágenes de la superficie interna de los poros tomadas a 500X o 1000X, muestran la existencia de micro-rugosidad en las paredes del poro. Por su parte, en las imágenes tomadas a 8000X, presentan cualitativamente nano-rugosidad heterogénea al comparar las distancias entre estratos con la escala de la imagen. Esto es un gran resultado ya que implica la existencia de una doble escala de rugosidad, característica muy positiva con vistas a la posible interacción de las proteínas con la nano-rugosidad y de las células con la micro-rugosidad [22].

Comparaciones:

El análisis de las gráficas de la Figura 69, permiten afirmar que, en general, no existe una tendencia clara entre aumento y disminución de los parámetros rugosidad de la superficie plana con la variación del tamaño de grano en los substratos. Sin embargo, los parámetros obtenidos siempre son mayores para zonas porosas que para las zonas de matriz remanente de titanio, lo que refuerza la observación realizada en el estudio de la parte general. Este efecto puede ser consecuencia de la diferencia entre el pulido de la superficie de la muestra y el interior de los poros. Mientras que la superficie se pule mecanoquímicamente, el interior de los poros únicamente se pule gracias a la sílica.

Tamaño de poro (μm)	Zona plana 20x			Zona poro 20x		
	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)
100-200	5,0	9,0	97,6	24,0	26,2	133,4
250-355	3,4	8,8	147,2	28,4	32,0	179,1
355-500	0,7	1,1	79,2	20,9	27,1	353,2

Tabla 21.- Parámetros correspondientes a la rugosidad de la superficie plana y los poros para cada tamaño de poro 20x

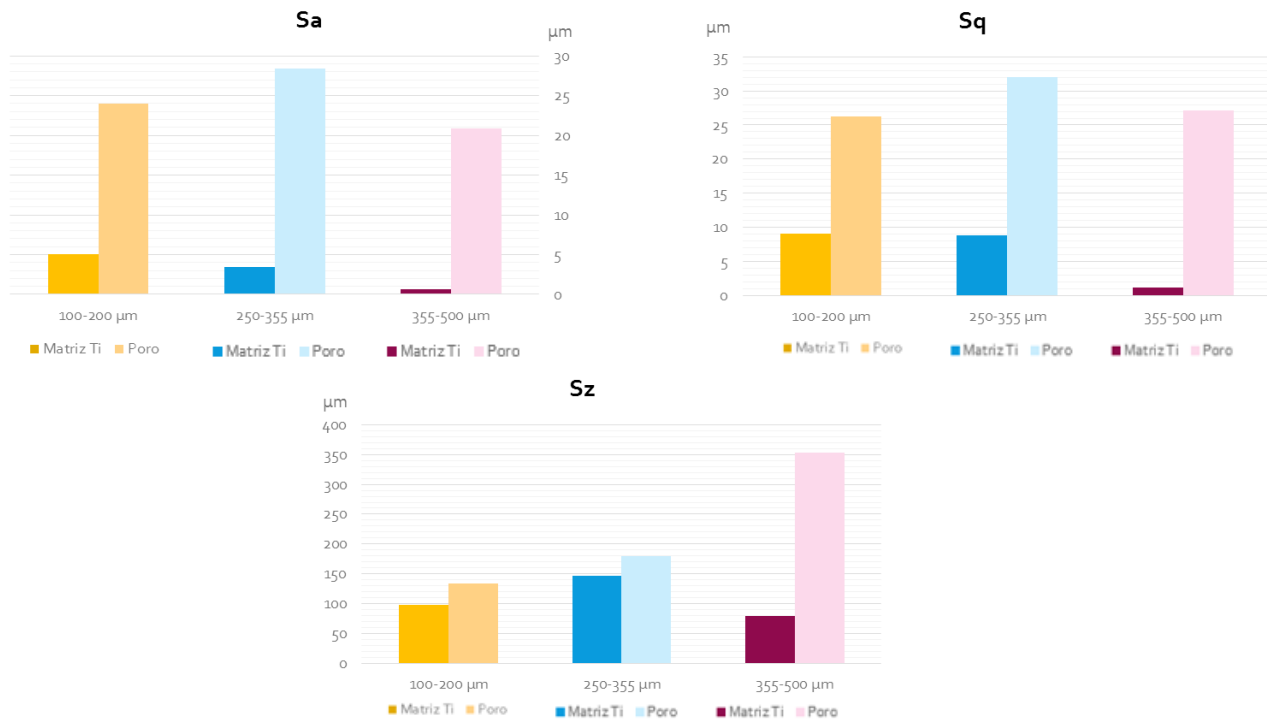


Figura 69.- Gráficas de los parámetros correspondientes a la rugosidad de la superficie plana y los poros para cada tamaño de poro 20x.

Por último se analizan los perfiles de rugosidad extraídos para 20x aumentos, aunque también se obtuvieran para 10x aumentos. Se decide estudiar éstos, por ser más característicos de cada zona diferenciada, ya que a 10x aumentos aún pueden mezclarse fácilmente poros y parte plana.

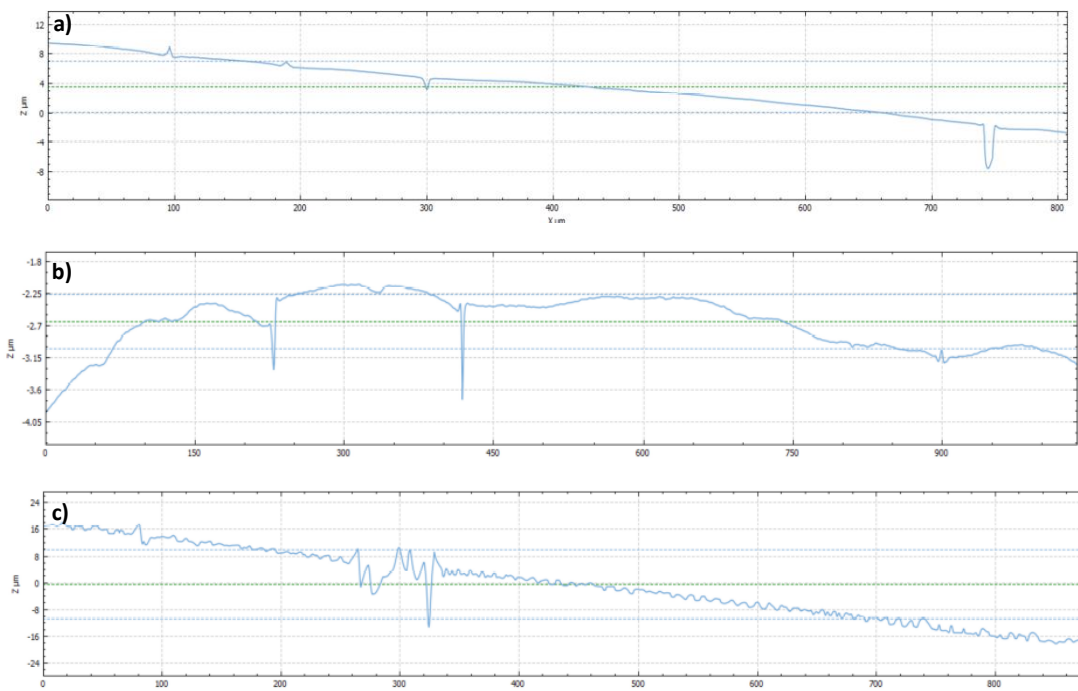


Figura 70.- Perfiles de rugosidad correspondientes a la zona plana de Ti presente entre los poros a 20x:
a) 100-200 μm, b) 250-355 μm y c) 355-500 μm

En primer lugar, se ignora la diferencia de alturas debida a la inclinación de las muestras. Aparte de esta inclinación, se observa en los perfiles como la micro-rugosidad de la superficie de Ti presente entre los poros aumenta a medida que aumenta el tamaño de los poros Figura 70.

El resultado anterior se refuerza tras observar los parámetros de la Tabla 21 correspondientes a 20x; a medida que aumenta el tamaño de los poros la rugosidad de la superficie disminuye.

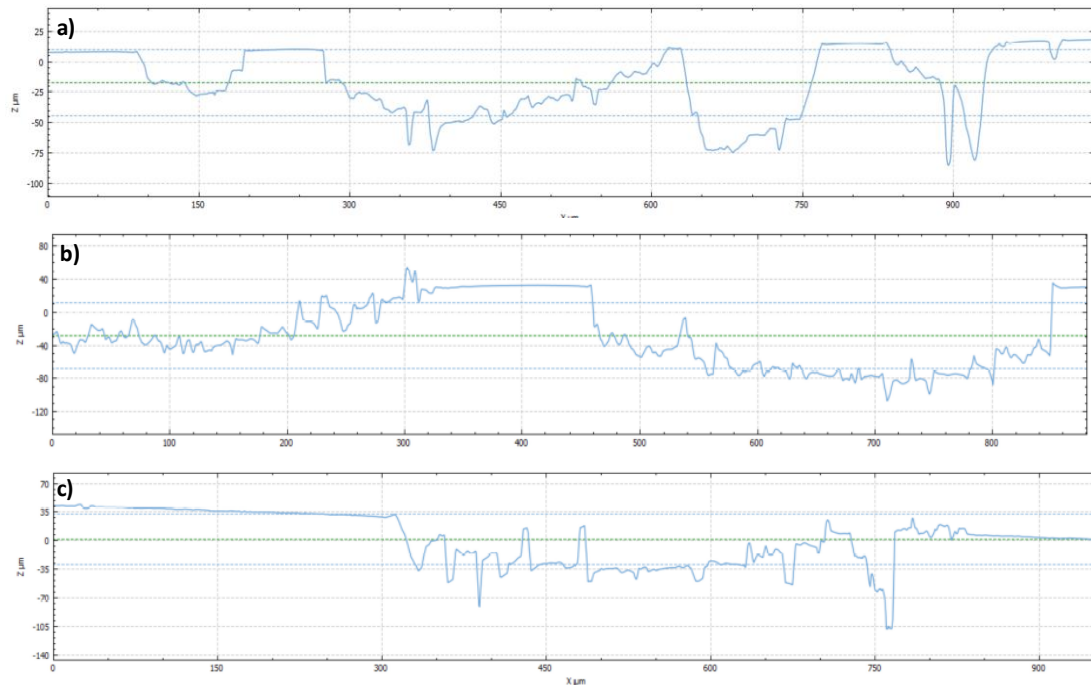


Figura 71.- Perfiles de rugosidad de la superficie interna de los poros a 20x: a) 100-200 μm , b) 250-355 μm y c) 355-500 μm

Las gráficas de la Figura 71 no presentan una tendencia clara entre la variación de los parámetros de la rugosidad y el tamaño de poro de los substratos. Esto puede deberse a que dicha rugosidad depende fundamentalmente de la rugosidad del espaciador utilizado para generarla y su posterior contracción. Además, los perfiles muestran la existencia de micro-rugosidad en el interior de los poros generados en los substratos de Ti. Esta micro-rugosidad es irregular en todos los poros, no sigue ningún patrón específico

5.2. Modificación superficial mediante ataque químico

5.2.1 Macrofotografías de las superficies












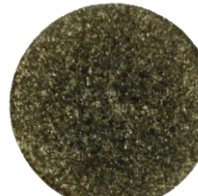
Tamaño de poro (μm)	Tiempo de ataque (s)		
	0	125	625
100-200			
250-355			
355-500			
Macizas			

Tabla 22.- Macrofotografías de los substratos con diferentes porosidades y tiempos de ataque.

La modificación superficial de la muestra de Ti c.p. fue menor que la de las muestras porosas debido a que una superficie lisa sin poros tiene menos área expuesta al ataque del HF que las demás.

Las muestras de Ti (100-200) μm quedan menos atacadas que los substratos con mayor tamaño de poro. Dichas muestras han experimentado un ataque homogéneo de la superficie de los substratos.

La zona central de la muestra de Ti (250-355) μm ha sufrido una gran pérdida de masa, quedando los bordes menos atacados. La porosidad interconectada parece haber aumentado bastante.

El ataque parece ser homogéneo en la muestra de Ti (355-500) μm , aumenta de manera importante la porosidad interconectada y el tamaño de poros, disminuyendo la superficie plana que había inicialmente, la cual desaparece por completo. El borde roto puede ser consecuencia o de una sinterización deficiente o del propio ataque. El hecho de haber seguido siempre el mismo protocolo y haber sinterizado la muestra atacada durante 0 s a la vez, parece indicar que es consecuencia del ataque.

5.2.2 Pérdida de masa para las diferentes condiciones de ataque

La Figura 72 muestra las pérdidas de masa generadas por cada tiempo de ataque para cada tamaño de poro. En primer lugar, la pérdida de masa no sigue una tendencia lineal con el tiempo de exposición al ataque, sino que está gobernada por un comportamiento exponencial. Dicha pérdida de masa no parece mantener relación no con el tamaño de los poros del sustrato atacado, ni con los porcentajes de porosidad total e interconectada de las muestras (Tabla 23).

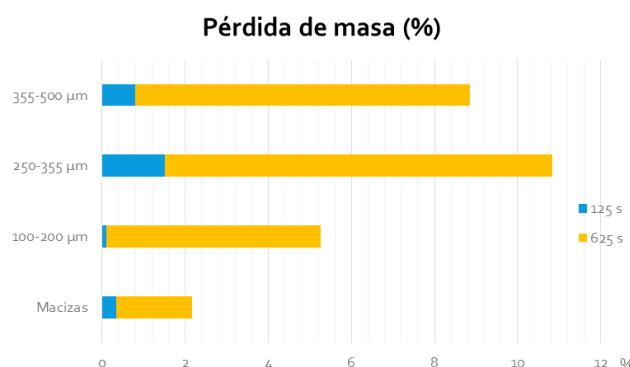


Figura 72.- Porcentajes de pérdidas de masa según el tiempo de ataque y el tamaño de los poros.

Las proporciones de pérdida de masa se mantienen cualitativamente, de forma independientemente del tamaño de poro. Es decir, aquella probeta atacada que a 125 s pierde más masa con respecto al resto, seguirá siendo la muestra que más masa pierda a 625 s. Sin embargo, este comportamiento no puede extenderse a las macizas. La diferencia podría deberse a la menor superficie atacable que poseen las últimas.

Tamaño de poro (µm)	Porosidad (%)		Pérdida de masa (%) (625 s)
	Total	Interconectada	
100-200	47,0	44,3	5,3
250-355	46,4	42,0	10,8
355-500	46,1	41,5	8,8

Tabla 23.- Comparación entre la porosidad de las muestras y su pérdida de masa

Por último, se considera el efecto de la rugosidad previa de las muestras sobre el ataque. Mientras que el resto de parámetros que caracterizan la rugosidad de los sustratos no parecen guardar relación (S_a , S_q , S_z zona plana), la rugosidad interna de los poros posee una tendencia similar a la de pérdida de masa. Se concluye que

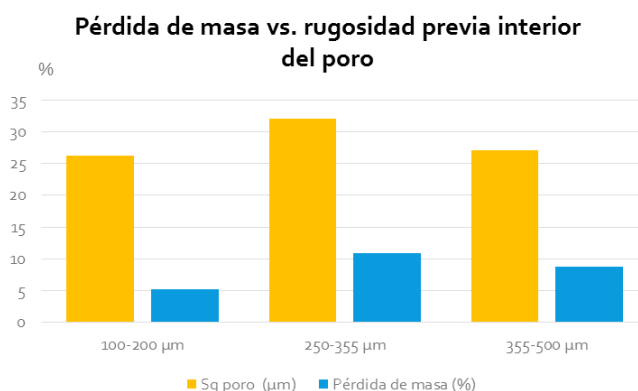


Figura 73.- Influencia de la rugosidad interna de los poros sobre el ataque químico de las muestras

cualitativamente, a mayor rugosidad previa en la superficie de los poros, más atacada quedarán las probetas porosas (Figura 73), aunque este dato deberá ser comprobado con nuevos ensayos.

5.2.3 Rugosidad de la superficie y el interior de los poros

El efecto de incremento de rugosidad producido sobre cada una de las probetas de titanio por cada tiempo de ataque se evalúa mediante confocal láser y SEM. Los resultados se toman tanto de la matriz de titanio presente entre los poros como de la superficie interna de los poros.

Se comienza mostrando una comparativa de la variación de la topografía de la parte general para cada tiempo mediante SEM. Posteriormente se realizan los siguientes análisis gracias a ambos métodos:

- Estudio de la influencia del tiempo de ataque para un mismo tamaño de poro.
- Evaluación de la importancia del tamaño de poro sobre la rugosidad para un mismo tiempo de ataque.

A. Visión general

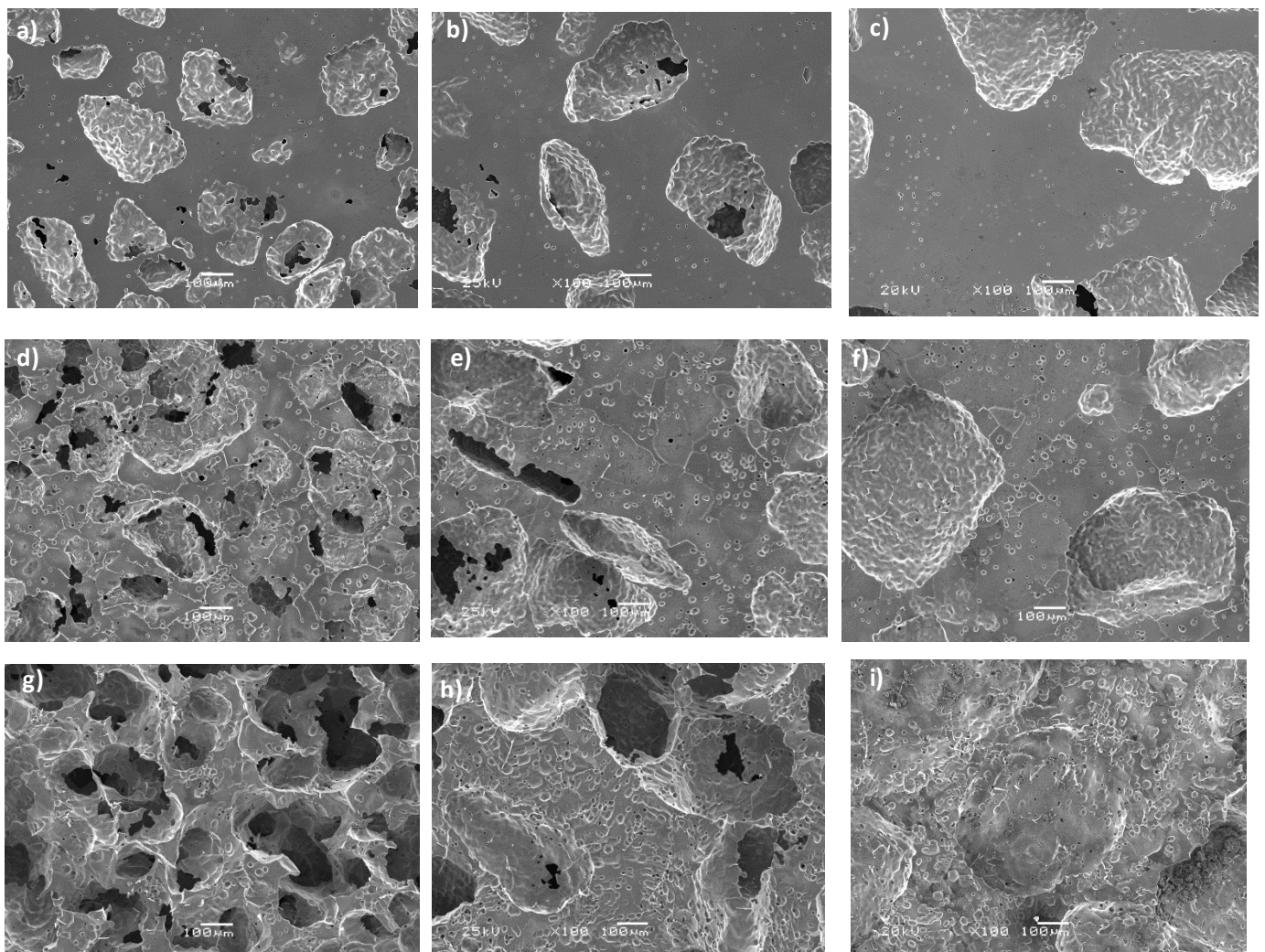


Figura 74.- Evolución general de los substratos al aumentar el tiempo de ataque. Imágenes obtenidas mediante SEM a 100x aumentos.

a) 100-200 μm 0 s, b) 250-355 0 s, c) 355-500 μm 0 s, d) 100-200 μm 125 s, e) 250-355 μm 125 s, f) 355-500 μm 125 s, g) 100-200 μm 625 s, h) 250-355 μm 625 s, i) 355-500 μm 625 s,

Las imágenes recogidas en la Figura 74 muestran un efecto del ataque más pronunciado sobre los poros a medida que disminuye su tamaño. La deformación sufrida por el contorno de los poros de la imagen g), deja muy claro este efecto.

Por otro lado, se observan figuras geométricas sobre la superficie de todas las muestras atacadas. El tiempo necesario para que se manifiesten dichas marcas varía dependiendo de la zona analizada (plana o poro).

Los límites de grano, no percibidos en la vista general de las muestras sin atacar, se muestran de manera nítida en las probetas atacadas durante 125 segundos y se desdibujan al aumentar el tiempo de ataque, debido al cambio general que sufre la topografía de los substratos.

B. Influencia del tiempo de ataque para un mismo tamaño de poro:

100-200

La zona plana de la muestra exhibe pérdida de material superficial al ser atacada durante 125 segundos. El lugar preferente para dicha pérdida son los límites de grano, que han quedado revelados durante el ataque. El centro de los mismos posee una cota superior, asemejándose a mesetas. Se observan adicionalmente las pequeñas figuras geométricas comentadas durante el estudio de la vista general. Dichas figuras se encuentran distribuidas a lo largo de la superficie de la probeta de manera aleatoria y en solo en zonas puntuales existe una agrupación de las mismas. Las marcas aumentan en tamaño y en número con el tiempo de exposición al ácido.

La Figura 75 c) revela un aumento de la superficie atacada, así como una distribución de la rugosidad más uniforme. En la parte superior de la misma, se observa una espiral de marcas debidas al ataque.

Las imágenes e) y f) de esa misma figura, apoyan los comentarios anteriores y presentan estratos inapreciables en las imágenes obtenidas por confocal. Dichos estratos se han observado con anterioridad en la superficie interna de los poros sin atacar (apartado 5.1.4. *Rugosidad de la superficie externa de titanio y del interior de los poros*). El análisis de las imágenes obtenidas por SEM indica por tanto la evolución hacia una superficie similar a la del interior de los poros. Esto refuerza la idea de que la rugosidad presente en el interior de los poros se ha generado por influencia del pulido mecanoquímico, más que por la rugosidad del espaciador

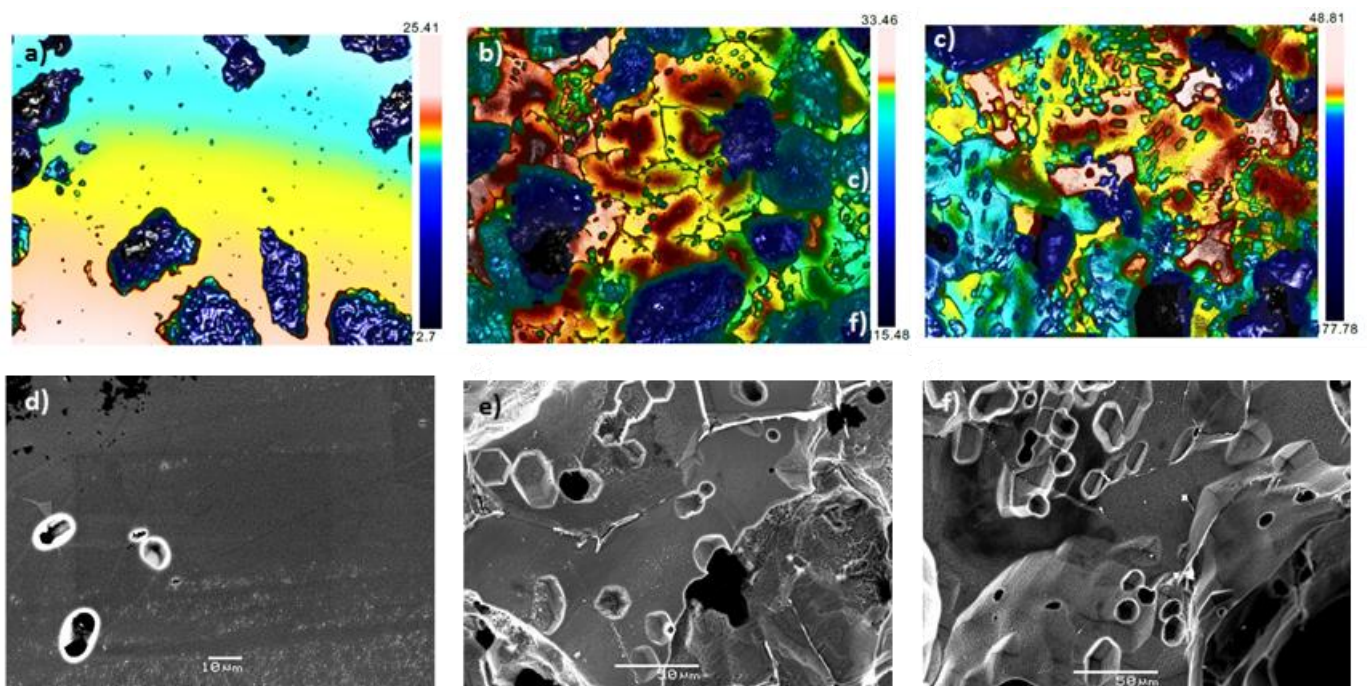


Figura 75.- Evolución de la zona plana de las probetas con tamaño de poro 100-200 μm . a) Confocal 0 s b) Confocal 125 s c) Confocal 625 s d) SEM 0 s, e) SEM 125 s y f) SEM 625 s.

y la posterior contracción por sinterización. Cualitativamente, existe una rugosidad micrométrica y otra nanométrica, presente cuando se comparan los detalles de la imagen con la escala.

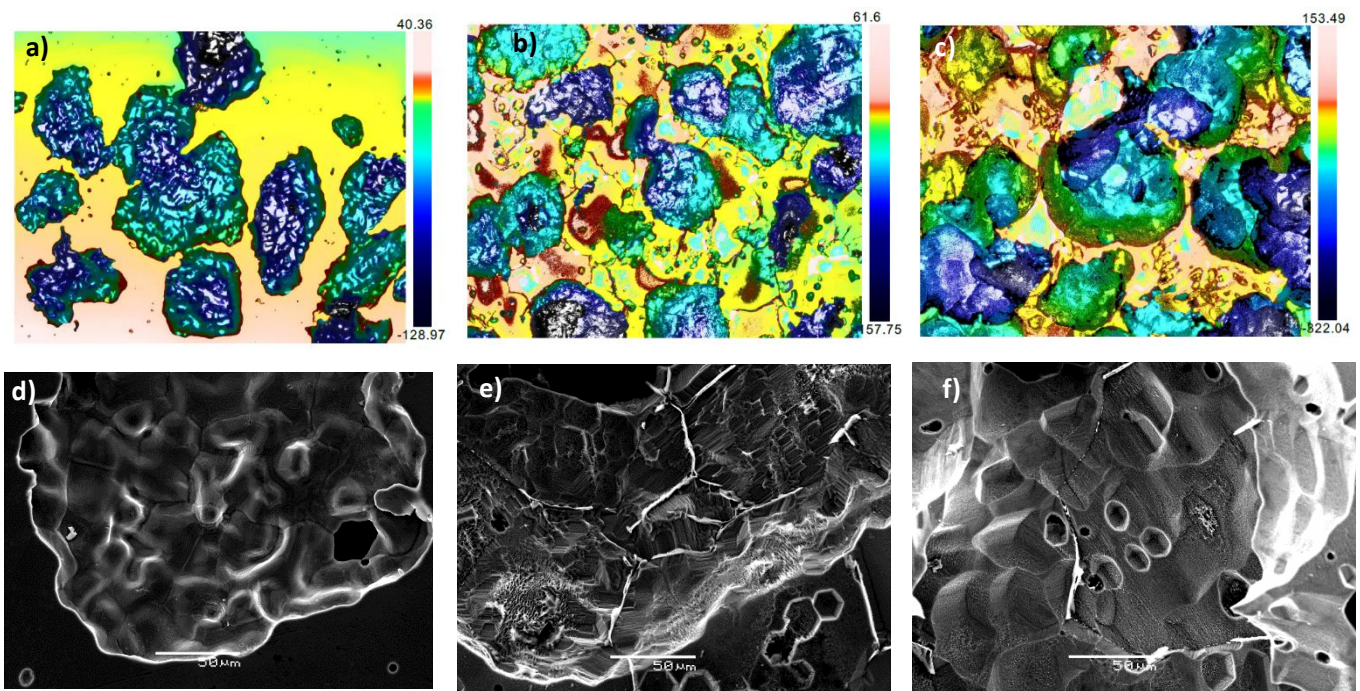


Figura 76.- Evolución de la zona porosa de las probetas con tamaño de poro 100-200 μm . a) Confocal 0 s b) Confocal 125 s c) Confocal 625 s d) SEM 0 s, e) SEM 125 s y f) SEM 625 s.

El ataque influye sobre la superficie interna de los poros tratando de uniformarla. Se aprecia una evolución entre la Figura 76 a), b) y c). El mapa de colores en el interior de los poros tiende hacia una homogenización de las cotas de la superficie de fuera a dentro, generando lo que podrían ser taludes.

Las imágenes obtenidas mediante SEM permiten estudiar los detalles de los poros, no apreciables en las de confocal. La Figura 76 e) muestra rugosidad nanométrica localizada en distintas zonas del poro, generada gracias a un ataque de 125 segundos. Los estratos a su vez también han aumentado en número y se observan de manera más nítida. Al igual que sobre la superficie plana, se han generado figuras geométricas, aunque de forma más suave esta vez.

La nano-rugosidad va disminuyendo a medida que el tiempo de ataque aumenta. La figura f) puede dar la sensación de no poseer nano-rugosidad, sin embargo tras un análisis más detallado sí se observa. La figura f) posee marcas geométricas más evidentes, una superficie menos estratificada y confirma una tendencia hacia la uniformidad de la superficie a mayor tiempo de exposición.

La superficie de titanio presente entre los poros del sustrato, presenta una distribución dispersa y aleatoria pero al mismo tiempo uniforme, de figuras geométricas procedentes del ataque químico. Dicho ataque ha revelado los límites de grano que constituyen la muestra.

La población de pequeños poros, muy presente en la figura a, queda camuflada en la figura b) y c). Sin embargo, las figuras e) y f), en las que se observa la superficie en detalle, permiten diferenciar ambos rasgos.

250-355

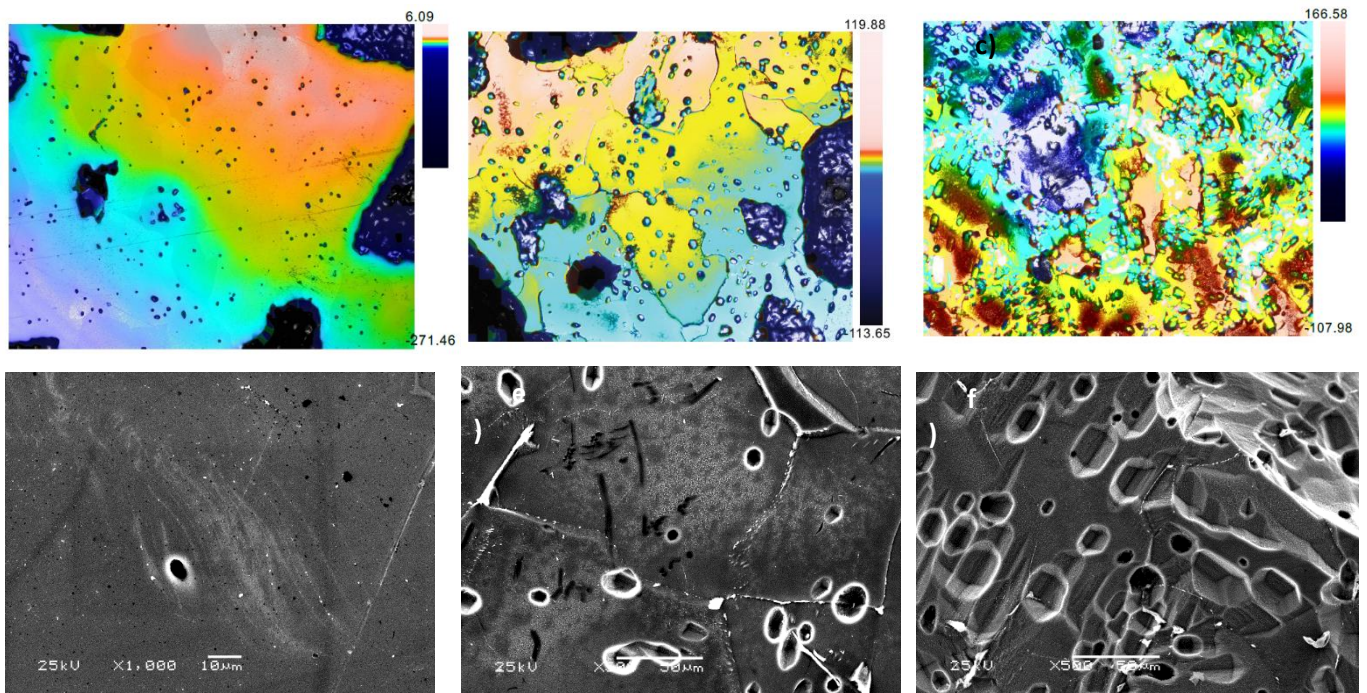


Figura 77.- Evolución de la zona plana de las probetas con tamaño de poro 250-355 μm . a) Confocal 0 s b) Confocal 125 s c) Confocal 625 s d) SEM 0 s, e) SEM 125 s y f) SEM 625 s.

El incremento del tiempo de exposición a 625 segundos, deriva en un aumento de marcas geométricas consecuencia del ataque, desplegándose a lo largo de toda la superficie. Cabe destacar solapamiento entre ellas en ciertas zonas, así como ciertos valles y mesetas que se han generado.

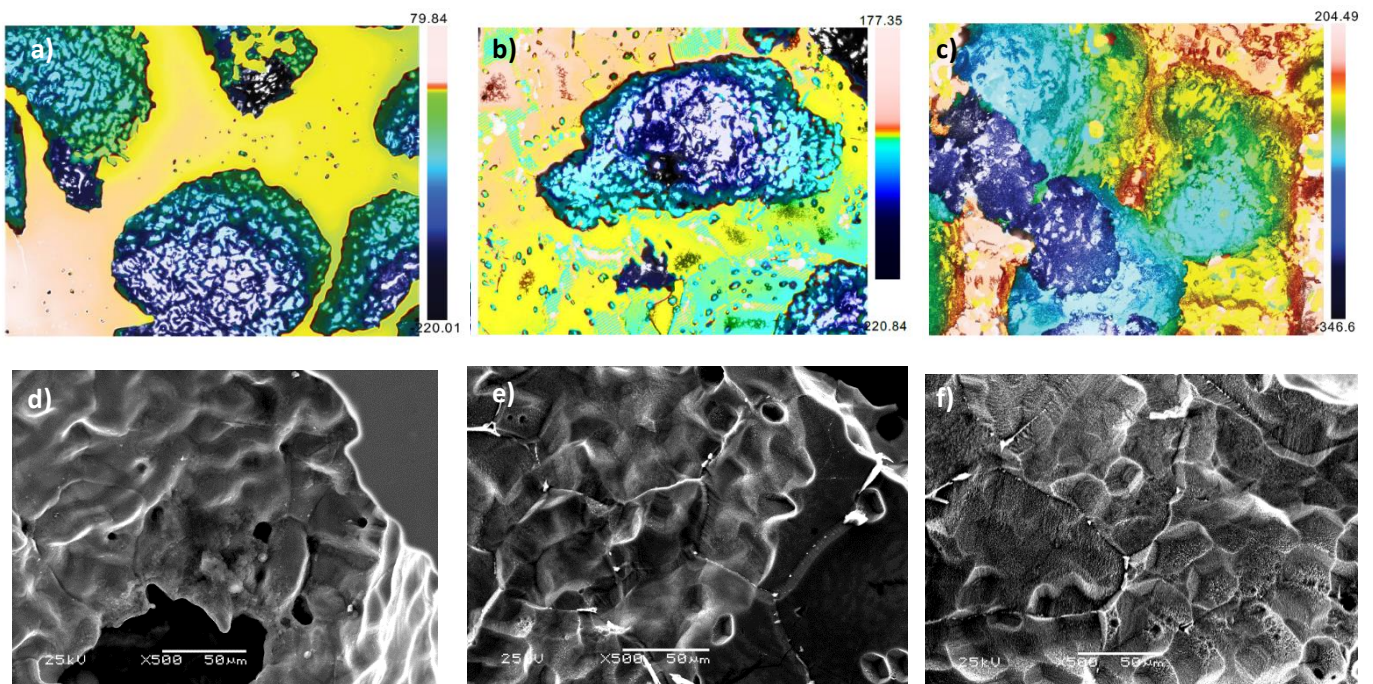


Figura 78.- Evolución de la zona porosa de las probetas con tamaño de poro 250-355 μm . a) Confocal 0 s b) Confocal 125 s c) Confocal 625 s d) SEM 0 s, e) SEM 125 s y f) SEM 625 s.

En estas muestras en ningún momento parece observarse rugosidad nanométrica. Sin embargo, la figura f) manifiesta aún la existencia de los estratos comentados en las figuras del apartado 5.1.4.

El estudio de la superficie interna del poro, no muestra diferencia una vez transcurridos 125 segundos de exposición al ataque químico (Figura 78 a) y b)). El incremento del tiempo, deriva en una homogenización del fondo del poro (Figura 78 c)). Además, las paredes del mismo, en lugar de ser abruptas tienden a adquirir aspecto de taludes.

Por otro lado, las marcas geométricas apenas son observables en el interior de los poros a 125 segundos; sin embargo, al incrementar el tiempo de ataque a 625 segundos se perciben sobre toda su superficie. De igual modo, la nano-rugosidad se distingue perfectamente a mayor tiempo de exposición (Figura 78 e) y f)). El estudio general de la Figura 78 remarca la ausencia de superficie estratificada en el interior de estos poros.

355-500

La Figura 79 a) muestra una superficie inclinada, cuyo desnivel se elimina gracias a SensoMap antes de obtener los parámetros numéricos de la rugosidad.

La población de poros de reducido tamaño presente sobre toda la superficie de la muestra sin atacar, se confunde con las marcas producidas por el ataque de 125 segundos (Figura 79 b)). La superficie de la probeta en dicha imagen, presenta pequeñas aglomeraciones de figuras geométricas de forma alargada (en general), distribuidas de manera aleatoria e independiente. Dichas marcas se pueden observar aisladas unas de otras cubriendo la superficie casi por completo. Las figuras geométricas crecen a medida que aumenta el tiempo de exposición al ácido. El espacio entre ellas queda reducido, produciéndose solapamientos sobre la superficie de la muestra (Figura 79 c)).

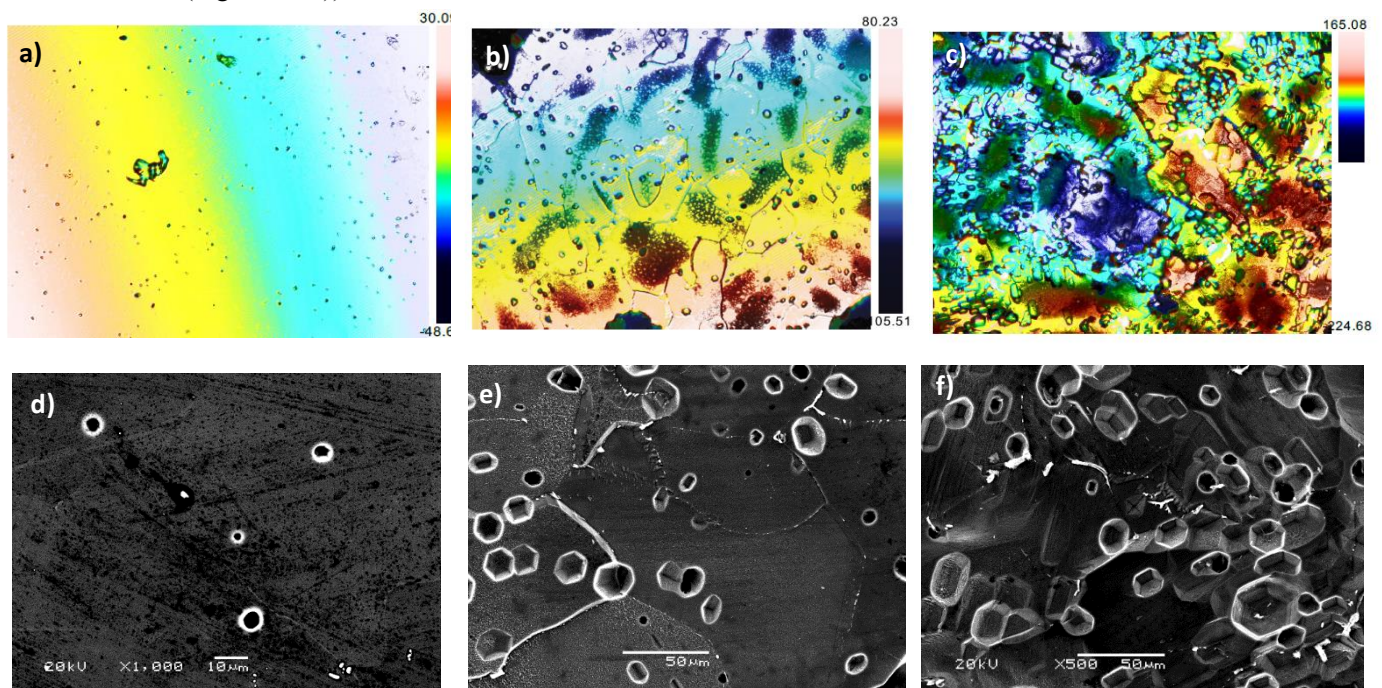


Figura 79.- Evolución de la zona plana de las probetas con tamaño de poro 355-500 μm . a) Confocal 0 s b) Confocal 125 s c) Confocal 625 s d) SEM 0 s, e) SEM 125 s y f) SEM 625 s.

El ataque de la superficie revela los límites de grano de la microestructura (Figura 79 b)). Los límites se camuflan bajo las marcas del ataque a medida que aumenta el tiempo de exposición (Figura 79 c))

Las superficie de estos substratos no presenta estratos como en los casos anteriores (Figura 79 d) y e)). La Figura 79 f) sin embargo, presenta una pequeña estratificación en el interior de algunas figuras geométricas. La superficie adquiere líneas levemente espaciadas transcurridos 625 segundos de ataque. Se ha conseguido tanto nano como micro-rugosidad, a diferencia de la muestra atacada 125 s (Figura 79 e)), en la que únicamente se observa micro-rugosidad.

Las paredes del poro tienden a asemejarse a taludes transcurridos 125 segundos (Figura 80 b)), diferenciándose de este modo del aspecto abrupto que poseían con anterioridad (Figura 80 a)). La superficie interna del poro pierde su rugosidad original aunque la profundidad se mantenga, pudiendo esta última incluso aumentar debido al incremento del tiempo de exposición.

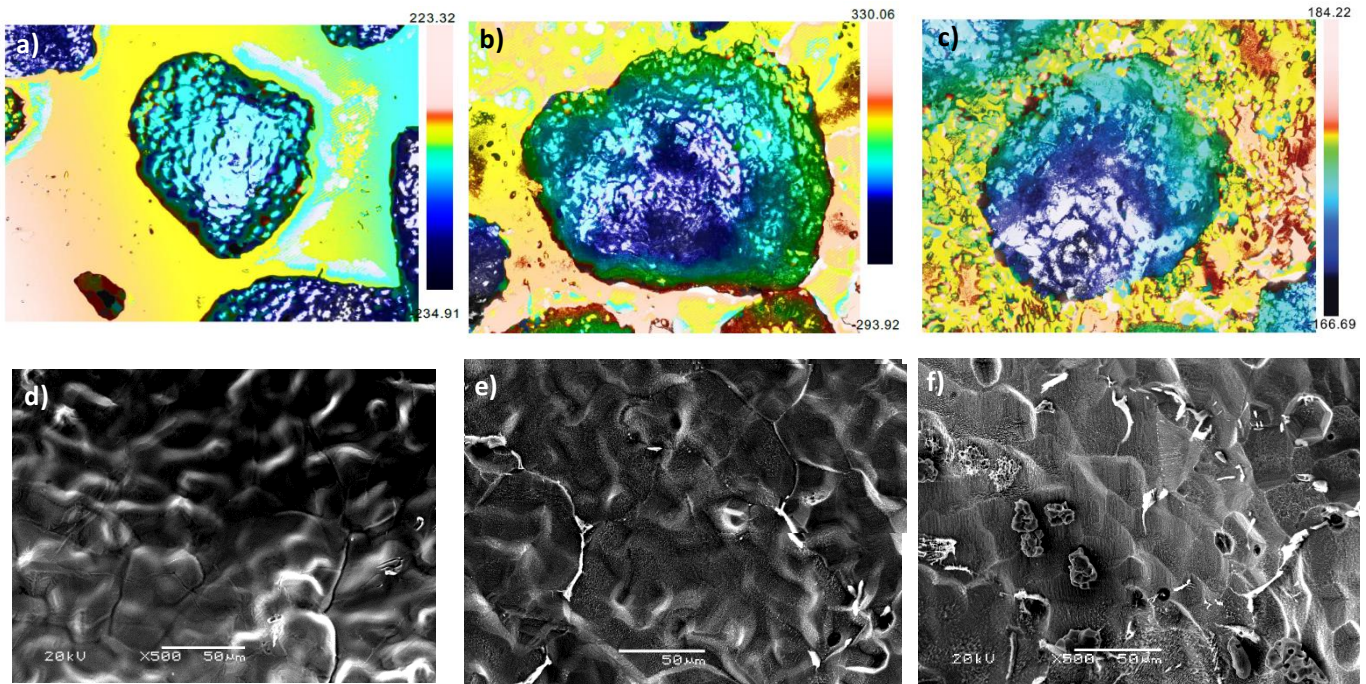


Figura 80.- Evolución de la zona porosa de las probetas con tamaño de poro 355-500 μm . a) Confocal 0 s b) Confocal 125 s c) Confocal 625 s d) SEM 0 s, e) SEM 125 s y f) SEM 625 s

La pérdida de rugosidad comentada en el párrafo anterior, también se aprecia perfectamente sobre la Figura 80 d), e) y f). Los estratos característicos, siguen apareciendo en la superficie pero poco marcados en los tres casos. Sin embargo, el ataque químico sí ha generado nano-rugosidad sobre la superficie de los poros, incluso a partir de 125 segundos. El último rasgo representativo de la muestra atacada durante 625 segundos es la presencia de finas líneas a lo largo de la superficie, muy próximas entre ellas (Figura 80 f)).

La Figura 80 f), inesperadamente, posee restos de otro material. Esta muestra ha sido la única que presenta partículas externas. El análisis de composición revela que está compuesta por una mezcla de Ti (91 %) y C (9%). La composición de la partícula la conecta con la cera utilizada para lubricar la matriz. Dicha cera se mezcló con el polvo de Ti, y finalmente se obtuvieron partículas de este tipo. El carbono es un elemento biológicamente estable, por lo que aunque hay que evitar la unión, no se plantean cambios en la lubricación de la matriz, por ser un paso muy crítico en el proceso de fabricación de los substratos y los resultados no verse alterados por este hecho.

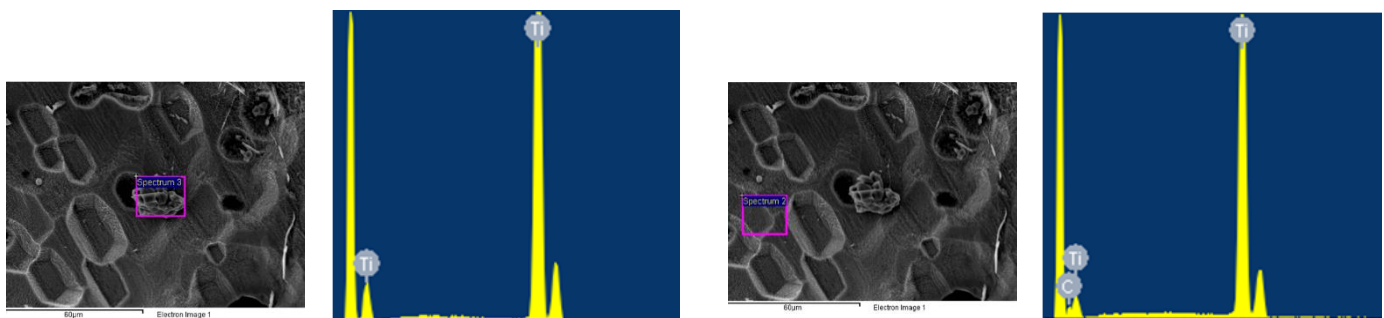


Figura 81.- Análisis de composición de impurezas presentes en el substrato de 355-500 μm atacado durante 625 s.

C. Influencia del tamaño de poro para un mismo tiempo de poro

125 segundos

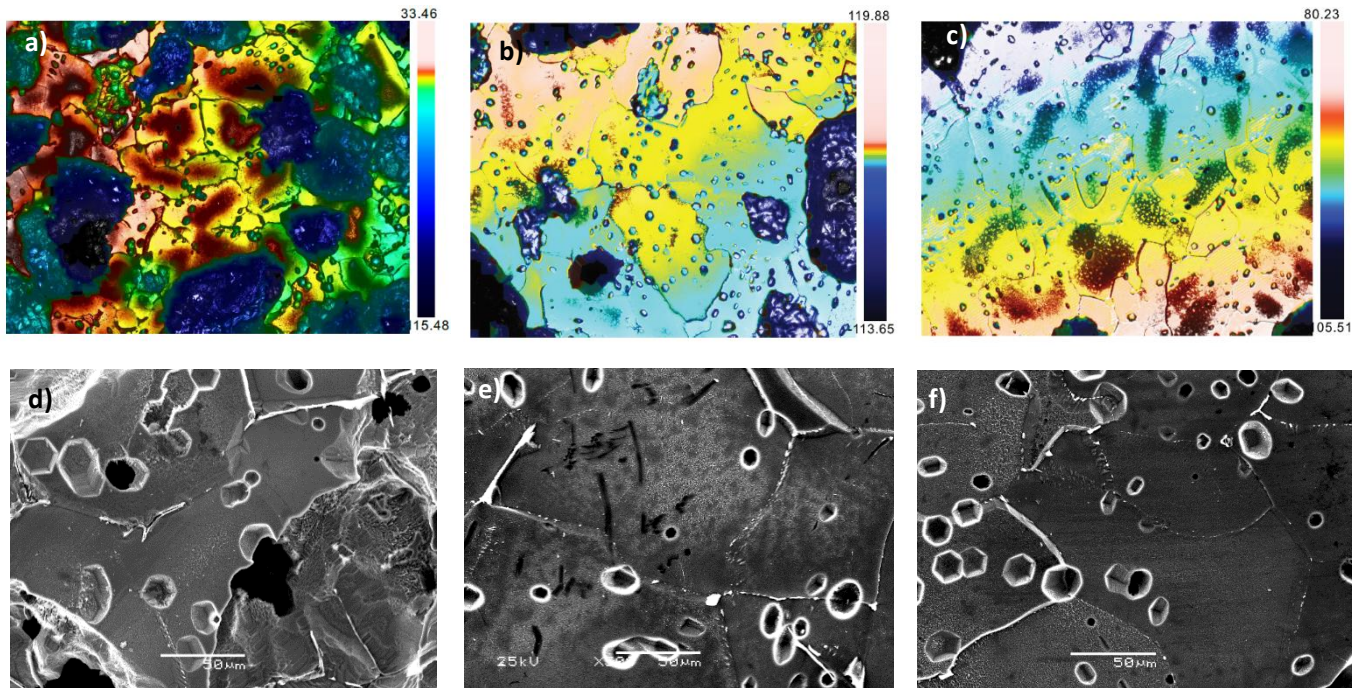


Figura 82.- Evolución de la zona plana de las probetas atacadas durante 125 s. a) Confocal 100-200 μm b) Confocal 250-355 μm c) Confocal 355-500 μm d) SEM 100-200 μm , e) SEM 250-355 μm y f) SEM 355-500 μm .

La primera diferencia que se manifiesta del efecto del ataque sobre las muestras de distintos tamaños de poro es la distribución de las marcas generadas (Figura 82). Las muestras de 100-200 μm y 250-355 μm presentan

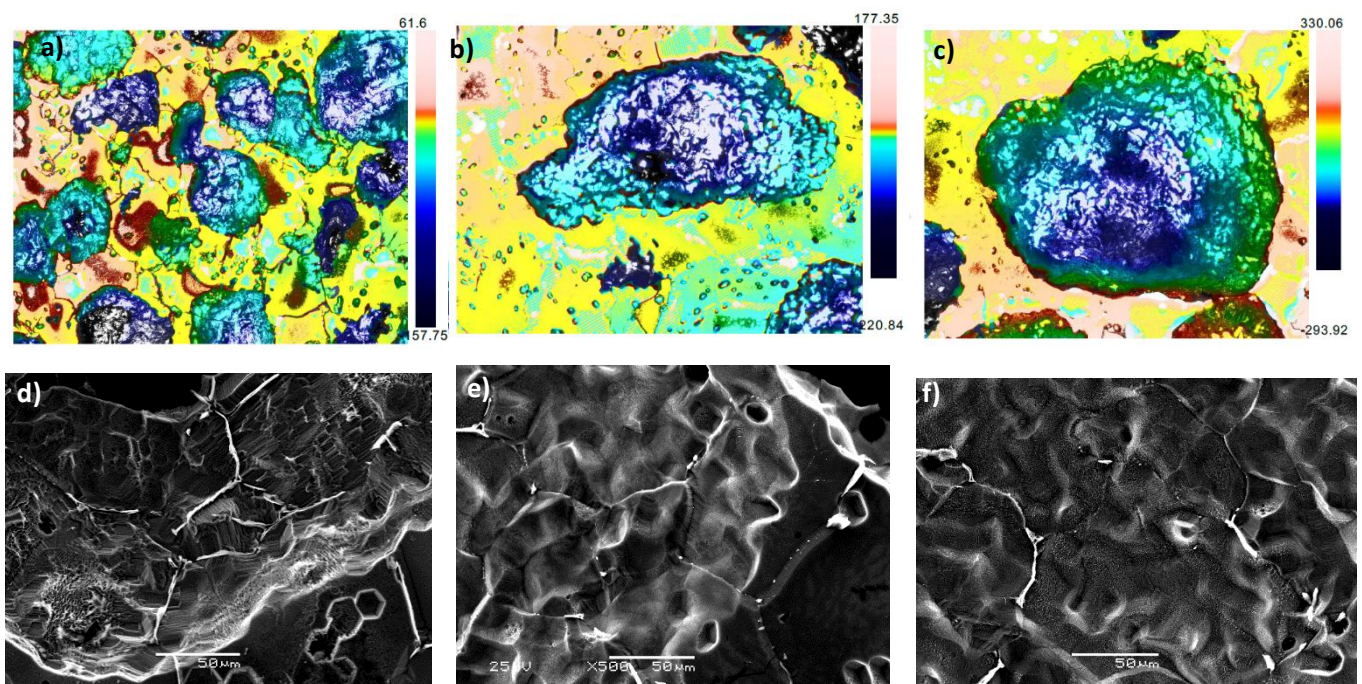


Figura 83.- Evolución del interior de los poros de las probetas atacadas durante 125 s. a) Confocal 100-200 μm b) Confocal 250-355 μm c) Confocal 355-500 μm d) SEM 100-200 μm , e) SEM 250-355 μm y f) SEM 355-500 μm

una distribución uniforme, cubriendo la superficie y dejando espacio entre ellas. Por el contrario, el sustrato de 355-500 μm presenta aglomeraciones en algunas zonas. Con respecto al tamaño de las formas geométricas que se originan, parece ser mayor al aumentar el tamaño de los poros de las muestras.

Por otro lado, las mesetas características de la superficie de 100-200 230 μm (Figura 82 a)) no aparecen en el resto de muestras. Los límites de grano se revelan en todas las probetas, estando más definidos en la figura a y b y algo menos apreciables en algunas zonas de la c.

El efecto del ataque es más notable en los sustratos de mayor tamaño de poro. Todos los tamaños de poro presentan tendencia a asemejar sus paredes a taludes, siendo más palpable dicho efecto en el tamaño correspondiente a 355-500 μm . Por su parte, los límites de grano se aprecian en los tres.

La superficie interna del poro solo muestra estratos en la muestra de 100-200 μm . Sin embargo, la nano-rugosidad topográfica se observa en los tres, manifestando más similitudes entre los rangos de tamaño de poro de 250-355 μm y la de 355-500 μm .

Las figuras geométricas se perciben en el interior de los poros para cada uno de los sustratos. Sin embargo, se desdibujan a medida que aumenta el tamaño del poro.

625 segundos

La superficie de los sustratos con tamaño de poro comprendido entre 100-200 μm poseen las marcas de ataque mejor distribuidas por la superficie, es decir, no se producen solapamientos entre ellas (Figura 84 a)). Sin embargo, la dificultad para encontrar figuras geométricas independientes se incrementa al aumentar el tamaño del poro de los sustratos (Figura 84 b) y c)), del mismo modo que el número de ellas presentes sobre la superficie.

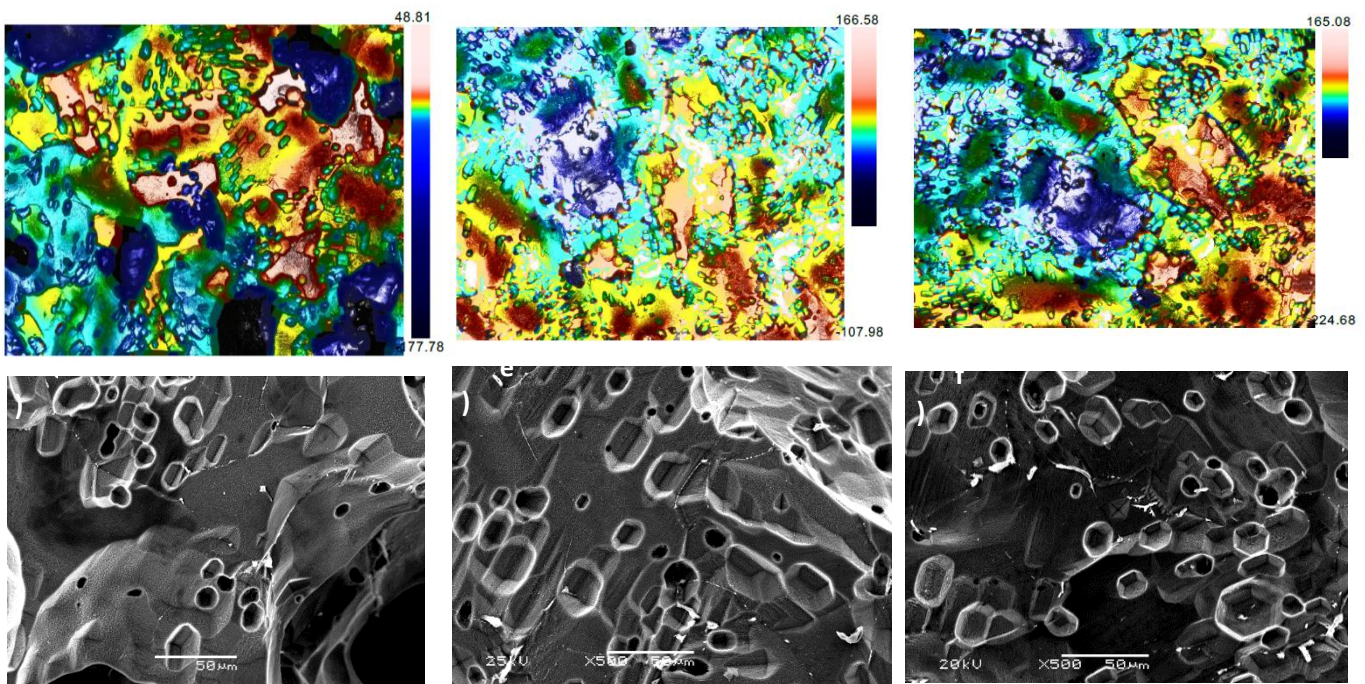


Figura 84.- Evolución de la zona plana de las probetas atacadas durante 625 s. a) Confocal 100-200 μm b) Confocal 250-355 μm c) Confocal 355-500 μm d) SEM 100-200 μm e) SEM 250-355 μm y f) SEM 355-500 μm .

Las mesetas son rasgo característico de los tres tipos de probetas diferentes. La conclusión extraída es que pese a ser un tiempo superior a 125 segundos, existen zonas menos propensas a sufrir el ataque.

Los poros de tamaño reducido resultan indiferenciables en las muestras atacada durante 625 segundos observando las imágenes de confocal. Sin embargo, las imágenes obtenidas mediante SEM al utilizar mayores aumentos, permiten distinguirlos. El límite de grano, sin embargo no se aprecia en ninguna de las 6 imágenes de la Figura 84, aunque en las de SEM puede llegar a intuirse.

La tendencia a generar taludes en los bordes internos de los poros se puede apreciar en los tres tipos de sustrato (Figura 85). Esta zona muestra una gran cantidad de rasgos topográficos diferentes (finas líneas, poros, figuras geométricas, picos, pequeñas mesetas, poros, nano-rugosidad distribuida o uniformemente (e) o en lugares concretos (f)).

La rugosidad previa del poro desaparece en mayor medida al aumentar el tamaño de los poros de las muestras.

Lo más destacable para este tiempo de ataque es la topografía de la probeta de 250-355 μm . Dicho sustrato es el que incluye sobre la superficie interna de sus poros un relieve más característico. La nano-rugosidad presente en una mayor área y su combinación con la micro-rugosidad, señala el interior de los poros de esta muestra como superficie propensa a una buena oseointegración.

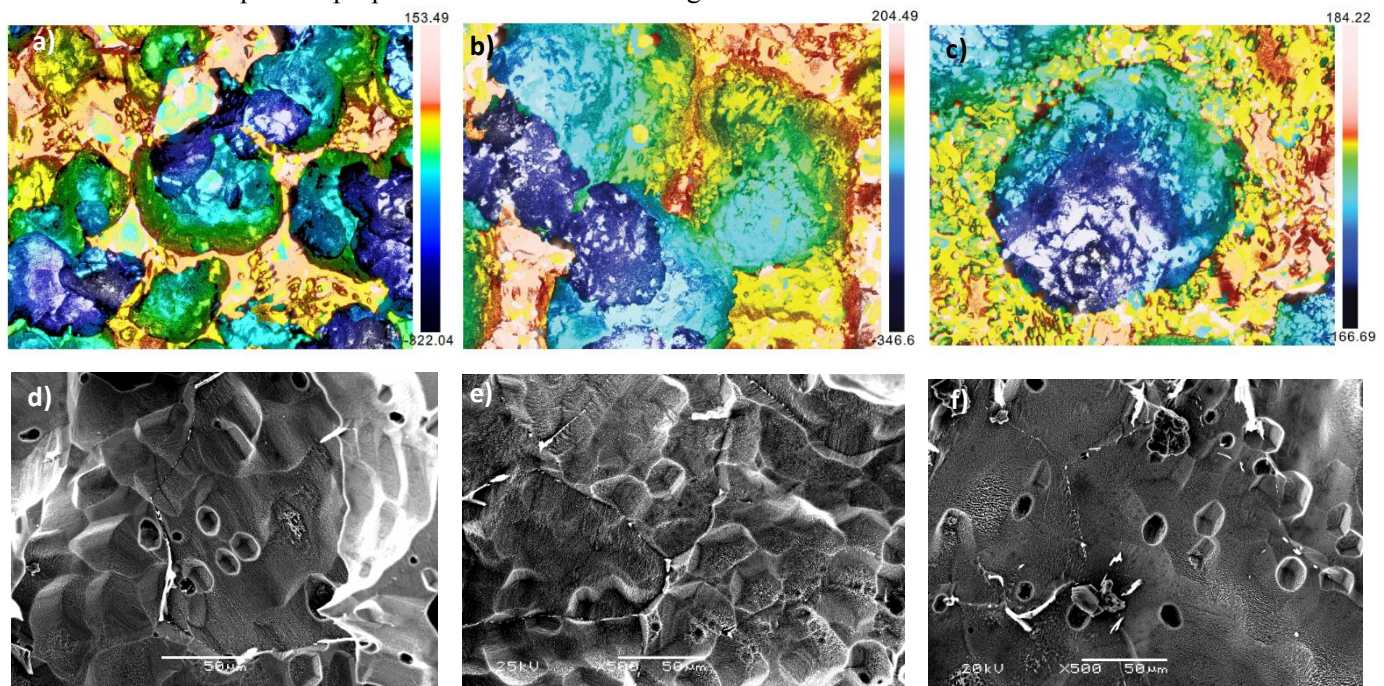


Figura 85.- Evolución de la superficie interna del poro de las probetas atacadas durante 625 s. a) Confocal 100-200 μm b) Confocal 250-355 μm c) Confocal 355-500 μm d) SEM 100-200 μm , e) SEM 250-355 μm y f) SEM 355-500 μm .

Los anexos de este trabajo presentan imágenes de SEM, gracias a las cuales se aprecian detalles mucho más pequeños. Además de vistas 3D de las muestras obtenidas mediante SensoMap en confocal láser.

Las gráficas mostradas a continuación tratan de cerrar cuantitativamente el análisis de la rugosidad de la superficie según tiempo de ataque y tamaño de sustrato (Figura 86).

La probeta maciza disminuye su rugosidad con el paso del tiempo.

La parte porosa de los sustratos, para todos los tamaños y todos los tiempos muestra una rugosidad superior a la presente en la parte plana.

La rugosidad aumenta con el tiempo de ataque por lo general. Sin embargo, pese a existir dicha tendencia en la mayoría de los casos, se observan comportamientos independientes al tiempo de ataque. Dichas anomalías corresponden a rugosidad interna del poro de 250-355 μm , rugosidad de la zona plana de 100-200 μm , cota máxima en el interior del poro de 350-500 μm .

La presencia de mesetas sin atacar en la superficie plana de las muestras con tamaño de poro 100-200 μm tras 125 s (Figura 75 a), se corrobora observando la mayor rugosidad de esta muestra plasmada en las gráficas S_a plana (20x) y S_q plana (20x). El posterior aumento de la superficie atacada, así como su uniformidad coincide con la disminución del parámetro mostrado en las mismas gráficas.

El aumento pronunciado de la rugosidad de la superficie plana de las muestras con tamaño de poro 250-355 μm , refuerza lo observado en la Figura 77, efecto mucho más observable sobre las de 355-500 μm , corroborando también con el análisis de la Figura 79. La evolución de la zona porosa de la probeta de tamaño de poro de 250-355 μm , también justifica la mayor apreciación de las figuras geométricas sobre la muestra atacada durante 625 s.

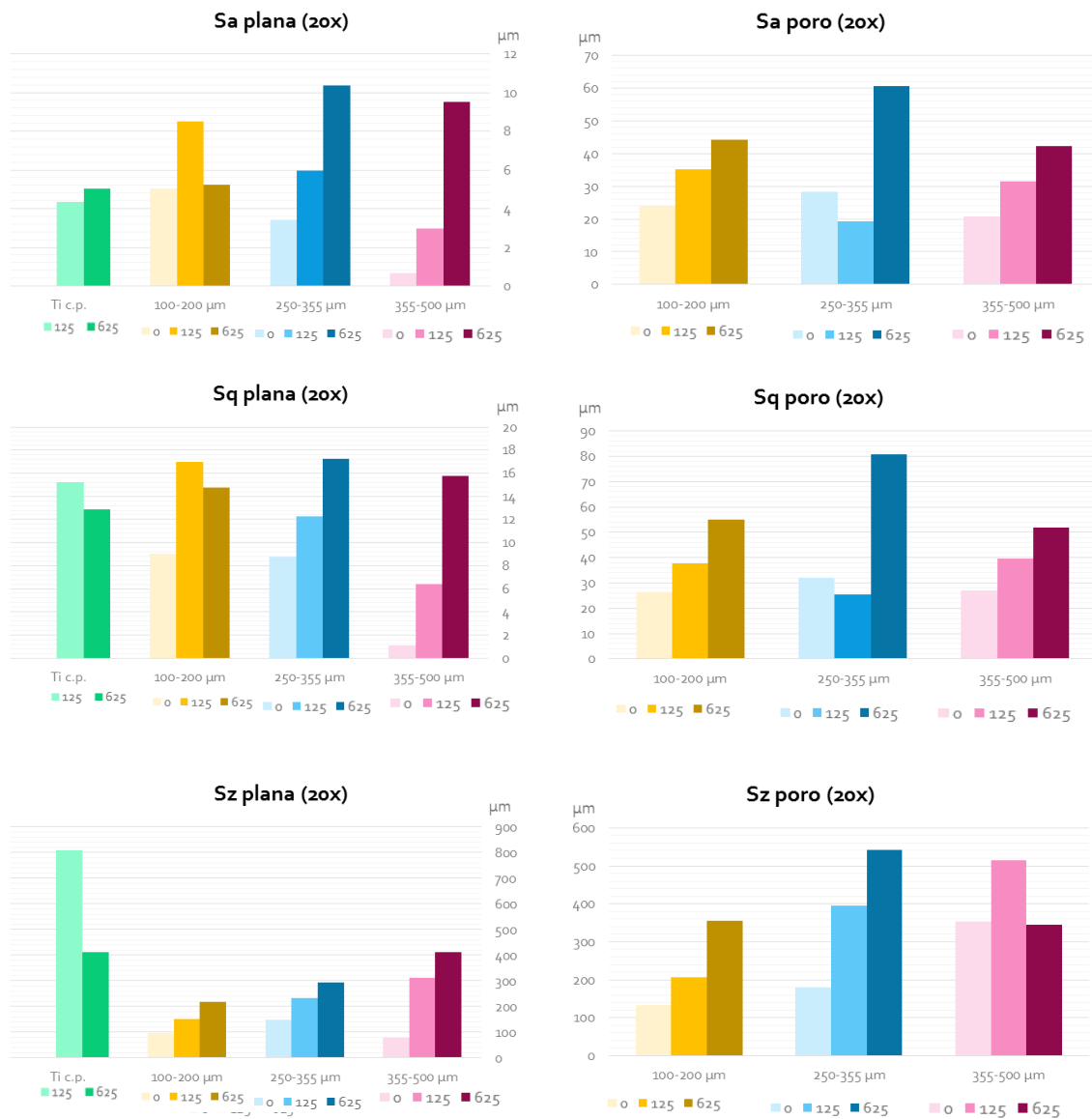


Figura 86.- Parámetros de rugosidad graficados para facilitar el análisis de los resultados.

6 CONCLUSIONES

«La conclusión final es que sabemos muy poco y sin embargo, es asombroso lo mucho que conocemos. Y más asombroso todavía es que un conocimiento tan pequeño nos pueda dar tanto poder».

- Bertrand Russell -

Los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo fin de grado, permiten enunciar las siguientes conclusiones.

La optimización de los protocolos de fabricación, caracterización y ataque de los sustratos, han permitido emplear el tiempo de manera inteligente, reduciendo la duración de algunos procesos y aumentando al mismo tiempo la reproducibilidad de los mismos.

El estudio de las características físicas muestra:

- La ausencia de contracción en forma de reloj de arena en las muestras fabricadas.
- Una dependencia directa de la contracción con el tamaño y número de poros presentes en las piezas.
- La semejanza entre las mediciones realizadas a través del método de Arquímedes y medidas geométricas, lo que conlleva la validación tanto de los métodos empleados como de los datos obtenidos.
- El incremento de la densidad de las probetas tras la sinterización dependiente del tamaño de poro de los sustratos. Dicha densidad aumenta cuando lo hace el tamaño de poro de los mismos.
- Una mayor densidad de la esperada al aumentar el tamaño de poro, a igualdad de porosidad.

El análisis de la porosidad presenta:

- Una correlación entre los resultados obtenidos sobre la densidad de las muestras y la porosidad de las mismas.
- Una mayor porosidad interconectada en las probetas de 100-200 μm , como consecuencia de la sinterización.
- La existencia de dos poblaciones de poros diferenciadas, haciendo su separación para estudiarlas mediante análisis de imagen.
- Los resultados de análisis de imagen confirman que el tamaño de poro de las muestras correspondientes a 100-200 μm y 250-355 μm es el esperado, no ocurriendo lo mismo para el tamaño de poro de 355-500. En este caso, el tamaño de los poros resulta ser menor.

La caracterización mecánica de las muestras sitúa el módulo de Young de las probetas de 100-200 μm semejante al del hueso. Por otro lado, tanto la resistencia como la rigidez disminuyen al aumentar el tamaño de grano. Por último, se observa la discrepancia entre el límite de fluencia de las muestras y el del hueso. Pese a

Conclusiones

este resultado negativo, hay que recordar que al producirse crecimiento de hueso hacia el interior de los implantes fabricados con este material, dicho límite incrementaría.

La rugosidad previa al ataque químico de la matriz de titanio presente entre los poros de las muestras, no depende del tamaño de poro. Por otro lado, se observa una rugosidad más pronunciada en el interior de los poros frente a la existente en la parte plana. Dicha rugosidad, se relaciona con el pulido químico de la superficie interna de los poros en contraposición del pulido mecanoquímico que se realiza sobre la superficie exterior.

La observación visual de las muestras corrobora que la modificación superficial de las muestras de Ti c.p. es menor que en las muestras porosas debido a que la superficie es pulida y sin poros, por lo que ofrece una superficie de exposición al ataque del HF menor.

El análisis de la pérdida de masa desliga este efecto del ataque tanto del tamaño de poro como de la porosidad, sin embargo parece mantener cierta relación con la rugosidad previa del interior de los poros, al ser la única característica que guarda una evolución similar en cada muestra. Esta conclusión debe comprobarse en trabajos futuros.

La rugosidad tras el ataque químico muestra como rasgos característicos: pequeñas figuras geométricas (similares a hexágonos regulares o hexágonos regulares movidos) que aumentan de tamaño sobre la superficie de la muestra con el tamaño del poro de la misma, presencia de zonas estratificadas y mayor rugosidad en el interior de los poros que en las zonas planas. Además, los resultados cuantitativos corroboran las apreciaciones cuantitativas realizadas.

Para 125 segundos los límites de grano se observan de manera clara, desdibujándose al aumentar el tiempo de ataque a 625s. La parte plana de las muestras tras el primer tiempo de exposición posee una topografía completamente independiente para cada tamaño de poro tras ser atacada durante este tiempo. Se observa nano-rugosidad en el interior de los poros para los tres tamaños.

Para 625 segundos, existen solapamientos de marcas geométricas del ataque distribuidas por toda la superficie. La rugosidad del interior de los poros parece disminuir en las muestras de 355-500 mientras que se genera una gran cantidad de accidentes topográficos sobre la superficie interna de 250-355, convirtiendo este tipo de probeta en óptima para futuros ataques.

7 TRABAJOS FUTUROS

«La planificación a largo plazo no es pensar en decisiones futuras, sino en el futuro de las decisiones presente».

- Peter Drucker -

La necesidad de continuar con esta línea de investigación tanto en la vía de comportamiento biomecánico como biofuncional es evidente.

En primer lugar, se proponen trabajos para seguir profundizando en la caracterización de los substratos porosos:

- Fabricación de probetas macizas a una presión de 800 MPa (presión empleada para generar los substratos porosos), de modo que se puedan identificar qué características físicas, de la porosidad intrínseca al prensado, mecánicas o de la rugosidad provienen del titanio y qué características son consecuencia de la porosidad generada de forma intencionada.
- Cálculo del módulo de Young dinámico, a través de ultrasonidos.
- Realizar el protocolo de análisis de imagen diferenciando de forma exhaustiva entre ambas poblaciones de poros.
- Verificar la relación observada entre la rugosidad previa del interior de los poros y la pérdida de masa debida al ataque.

El análisis realizado en este trabajo fin de grado requiere de una verificación real que puede estar apoyada en la realización de ensayos biológicos in vitro para analizar el crecimiento de:

- Osteoblastos y proteínas, estudiando en qué proporción aumentaría la población celular de osteoblastos y la concentración de proteínas sobre la superficie, así como formas de propiciar dicho crecimiento.
- Bacterias, para analizar el comportamiento y posible reproducción de las mismas y su adherencia, así como para inhibir su actividad.

Con el objetivo de profundizar en las técnicas de modificación superficial, para encontrar el procedimiento más óptimo, se propone realizar combinaciones entre ellas.

- Combinación entre ataque químico y electroquímico.
- Combinación de ataque químico y recubrimientos bioactivos, como por ejemplo, hidroxiapatita sintética o vidrios bioactivos.

Por último, con el fin de conseguir materiales lo más parecidos al hueso humano, se plantea la posibilidad de realizar estudios comparativos entre el ataque químico sobre probetas con porosidad uniforme y gradiente (tanto radial, para simular la estructura del hueso debida a las osteonas, como longitudinal, para simular la diferencia entre la epífisis y la diáfisis del hueso cortical).

Referencias

- [1] The Waldem Group, INC., «Healthcare Sector Dynamics / Firm Overview,» The Walden Group, Inc., Tarrytown, NY, 2015.
- [2] «Constitución Española,» *BOE*, nº 311, 29 de diciembre 1978.
- [3] «Real Decreto 1030/2006,» *BOE*, nº 222, 16 de septiembre de 2006.
- [4] «Real Decreto 1506/2012,» *BOE*, nº 264, 2 de noviembre de 2012.
- [5] MINISTERIO DE SANIDAD, SERVICIOS SOCIALES E IGUALDAD, «Informe anual del Sistema Nacional de Salud 2013,» 2014.
- [6] MINISTERIO DE SANIDAD, SERVICIOS SOCIALES E IGUALDAD, «Estrategia en enfermedades reumáticas y musculoesqueléticas del Sistema Nacional de Salud,» 2013.
- [7] H. A. M. AA, F. L, G. E y M. A., «Epidemiology of osteoporotic hip fractures in Spain,» *Int Orthop*, 2006.
- [8] «Ministerio de Sanidad, Política Social e Igualdad. Portal estadístico del Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad. Datos del Conjunto Mínimo Básico de Datos.,» [En línea]. Available: <http://www.msssi.gob.es/estadEstudios/estadisticas/cmbd.htm>. [Último acceso: 7 marzo 2016].
- [9] I. Kamrad, A. Henricson, H. Magnusson, Å. Carlsson y B. Rosengren, «Outcome after salvage arthrodesis for failed total ankle replacement,» *Foot and Ankle International*, vol. 37, pp. 255-261, 2016.
- [10] H. Beekmans, D. Breitenstein, H. Brongersma, M. de Ridder y T. Tromp, «Significant improvement of the osseointegration of zirconia dental implants by HS-LEIS analysis,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, pp. 2172-2176, 2010.
- [11] R. Crowninshield, A. Rosenberg y a. S. Sporer, «Changing demographics of patients with total joint replacement,» *Clinical Orthopedics and Related Research*, vol. 443, pp. 266-272, 2006.
- [12] R. Huiskes, H. Weinans y a. B. v. Rietbergen, «The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials,» *Clinical Orthopedics and Related Research*, vol. 274, pp. 124-134, 1992.
- [13] J. Currey, Bone structure and mechanics, Princeton and oxford: Princeton University Press, 2002.
- [14] P. I. Ichim, X. Hu, J. J. Bazen y W. Yi, «Design optimization of a radial functionally graded dental implant,» *J Biomed Mater Res Part B*, vol. 104B, pp. 58-66, 2016.
- [15] S. Muñoz, J. Pavón, J. Rodríguez-Ortiz, A. C. J. A. y Y. Torres, «On the influence of space holder in the development of porous titanium,» *Materials Characterization*, vol. 108, pp. 68-78, 2015.

- [16] M. Jasty, H. Kienapfel y P. Griss, «Fixation by Ingrowth,» de *The adult hip*, Philadelphia, Lippincott Williams and Wilkins, 2007, p. 195-206.
- [17] R. M. Pilliar, «Porous-surfaced metallic implants for orthopaedic applications,» *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 21, pp. 1-33, 1987.
- [18] H. Elema, J. H. ... d. Groot, A. J. Nijenhuis, A. J. Pennings, R. P. H. Veth y J. Klompmak, «Biological evaluation of porous biodegradable polymer implants in menisci,» *Colloid and Polymer Science*, vol. 268, pp. 1082-1088, 1990.
- [19] D. Campoccia, L. Montanaro y C. R. Arciola, «The significance of infection related to orthopedic devices and issues of antibiotic resistance,» *Biomateriales*, vol. 27, pp. 2331-2339, 2006.
- [20] S. Chandrika y S. Kirani, «Bacteriological Spectrum of Post Operative Orthopedic Implant Infections,» *Journal of Krishna Institute of Medical Sciences University*, vol. 5, 2016.
- [21] S. Ferraris y S. M. Spriano, «Antibacterial titanium surfaces for medical implants,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 61, pp. 965-978, 2016.
- [22] B. Kasemo y J. Gold, «Implant surfaces and interface processes,» *Advances in dental research*, vol. 13, pp. 8-20, 1999.
- [23] G. Mendonça, D. B. Mendonça, F. J. Aragao y L. F. Cooper, «Advancing dental implant surface technology – From micron to nanotopography,» *Biomaterials*, nº 29, pp. 3822-3835, 2008.
- [24] R. A. Gittens, T. McLachlan y R. Olivares-Navarrete, «The effects of combined micron-/submicron-scale surface roughness and nanoscale features on cell proliferation and differentiation,» *Biomaterials*, vol. 32, nº 13, pp. 3395-3403, 2011.
- [25] G. Mendonça, D. Mendoná y L. G. Simoes, «The effects of implant surface nanoscale features on osteoblastspecific gene expression,» *Biomaterials*, nº 30, pp. 4053-4062, 2009.
- [26] L. X., C. P.K. y D. Ch, «Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications,» *Materials Science and Engineering*, vol. 47, pp. 49-121, 2004.
- [27] R. K. Alla, K. Ginjupalli, N. Upadhya y M. Shammass, «Surface Roughness of Implants: A Review,» *Trends in biomaterials and artificial organs*, vol. 25, nº 3, pp. 112-118, 2011.
- [28] L. C.Y., Y. X.J., W. Q. y C. Z.D., «Comparison of calcium phosphate coatings formed on femtosecond laser-induced and sand-blasted titanium,» *Applied coatings formed on femtosecond laser-induced and sand-blasted titanium*, vol. 255, pp. 515-518, 2008.
- [29] J. G. C. V. P. L. T. P. N. P. P. G. D. Anthony Citeau, «In vitro biological effects of titanium rough surface obtained by calcium phosphate grid blasting,» *Biomaterials*, vol. 26, nº 2, pp. 157-165, 2005.
- [30] L. L. Guéhenneq, A.Soueidan, P. Layrolle y Y. Amouriq, «Surface Treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration,» *Dental Materials*, vol. 23, pp. 844-854, 2007.
- [31] G. F. F. C. B. M. P. J. Aparicio C, «Corrosion behavior of commercially pure titanium shot blasted with different materials and size of shot particles for dental implant applications,» *Biomaterials*, vol. 24, pp. 263-273, 2003.

- [32] G. K, W. A, J. C, S. LT y H.-H. E., «Anchorage of TiO₂-blasted, HA-coated, and machined implants: an experimental study with rabbits,» *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 29, pp. 1223-1231, 1995.
- [33] I. CJ, H. C, W. G, S. L y W. A, «tologic evaluation of the bone integration of TiO(2) blasted and turned titanium microimplants in humans,» *Clinical Oral Implants Research*, vol. 12, pp. 128-134, 2001.
- [34] R. L, K. KE y T. A., «Effects of implant design and surface on bone regeneration and implant stability: an experimental study in the dog mandible,» *Clinical Implant Dentistry and Related Research*, vol. 3, pp. 2-8, 2001.
- [35] L. Rasmusson, J. Roos y H. Bystedt, «A 10-year follow-up study of titanium dioxide-blasted implants,» *Clinical Implant Dentistry and Related Researc*, vol. 7, pp. 36-42, 2005.
- [36] D. v. Steenberghe, G. D. Mars, M. Quirynen, R. Jacobs y I. Naert, «A prospective split-mouth comparative study of two screw-shaped self-tapping pure titanium implant systems,» *Clinical Oral Implants Research*, vol. 11, pp. 202-209, 2000.
- [37] A. P, E. B, D. S, E. E, F. H y G. K., «Astra Tech and Branemark System implants: a prospective 5-year comparative study. Results after one year,» *Clinical Implant Dentistry and Related Research*, vol. 1, pp. 17-26, 1999.
- [38] W. A, A. T, A. B y K. JJ., «Histomorphometric and removal torque study of screw-shaped titanium implants with three different surface topographies,» *Clinical ORal Implants Research*, vol. 6, pp. 24-30, 1996.
- [39] A. A., H. M., J. Thompson y C. L., «Evaluation of a predictive model for implant surface topography effects on early osseointegration in the rat tibia model,» *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 85, pp. 40-46, 2001.
- [40] M. WD, G. U, F. T, V. C, F. P y B. e. a. G, «Evaluation of the interface between bone and titanium being blasted by aluminium oxide or bioceramic particles,» *Clinical Oral Implants Research*, vol. 3, pp. 349-356, 2003.
- [41] J. Folkes, «Waterjet—An innovative tool for manufacturing,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, pp. 6181-6189, 2009.
- [42] D. M. M. K. S. R. M. Arola, «Waterjet and abrasive waterjet surface treatment of titanium: a comparison of surface texture and residual stress,» *Wear*, vol. 249, pp. 943-950, 2002.
- [43] D. A. A. W. W. Arola, «Improving fatigue strength of metals using abrasive waterjet peening,» *Machining Science and Technology*, vol. 10, pp. 197-218, 2006.
- [44] B. Sadasivam, A. Hizal y D. Arola, «Abrasive waterjet peening with elastic prestress: A parametric evaluation,» *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 49, n° 2, pp. 134-141, 2009.
- [45] B. SAdasivam y D. Arola, «An examination of abrasive waterjet peening with elastic pre-stress and the effects of boundary conditions,» *Machining Science and Technology*, vol. 16, pp. 71-95, 2012.

- [46] W. a. C. E. Chan, «Making waves: kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering,» *Journal of applied physics*, vol. 101, nº 12, p. 121301, 2007.
- [47] J. Erlebacher, M. Aziz y E. e. a. Chason, «Spontaneous pattern formation on ion bombarded Si(001),» *Physical Review Letters*, vol. 82, p. 2330, 1999.
- [48] Q. Wei, X. Zhou y B. e. a. Joshi, «Self-assembly of ordered semiconductor nanoholes by ion beam sputtering,» *Advanced Materials*, vol. 21, p. 2865, 2009.
- [49] B. Ziberi, F. Frost y T. e. a. Höche, «Ripple pattern formation on silicon surfaces by low-energy ion-beam erosion: experiment and theory,» *Physical Review B*, vol. 72, p. 235310, 2005.
- [50] B. Kateb y J. D. Heiss, *The textbook of Nanoneuroscience and Nanoneurosurgery*, CRC Press Taylor and Francis Group, 2014.
- [51] J. P. Allain, O. J. El-Atwani y J. J. P. Palacio, «Methods for Directed Irradiation Synthesis with Ion and Thermal Beams». Estados Unidos Patente US20150292077AL, 6 Mayo 2015.
- [52] Z.-Y. Qiu, C. Chen, X.-M. Wang y I.-S. Lee, «Advances in the surface modification techniques of bone-related implants for last 10 years,» *Regenerative Biomaterials*, pp. 67-79, 2014.
- [53] J. J. Norman y T. A. Desai, «Methods for Fabrication of Nanoscale Topography for Tissue Engineering Scaffolds,» *Annals of Biomedical Engineering*, vol. 34, nº 1, pp. 89-101, 2006.
- [54] Curtis, Casey, Gallagher, Pasqui, Wood y Wilkinson, «Substratum nanotopography and the adhesion of biological cells. Are symmetry or regularity of nanotopography important?,» *Biophysical Chemistry*, vol. 94, nº 3, pp. 275-283, 2001.
- [55] C. A. M. W. Wo' jciak-Stothard B, «Guidance and actication of murine macrophages by nanometric scale topography,» *Experimental Cell Research*, vol. 223, pp. 426-435, 1996.
- [56] S. D-S, L. K-N y Y. B-W, «Automated maskless photolithography system for peptide microarray synthesis on a chip,» *Journal of Combinatorial Chemistry*, vol. 12, pp. 463-471, 2010.
- [57] H. MA, J. S-Y y C. PS., «Patternin enzymes inside microfluidic channels via photoattachment chemistry,» *Analytical Chemistry*, vol. 76, pp. 1838-1843, 2004.
- [58] O. A, G. M y S. I, «Control of neural network patterning using collagen gel photothermal etching,» *Lab on a chip*, vol. 13, pp. 2040-2046, 2013.
- [59] S. J. Bhattarai, N. Bhattarai, H. K. Yi, P. H. Hwang, D. I. Cha y H. Y. Kim, «Novel biodegradable electrospun membrane: Scaffold for tissue engineering,» *Biomaterials*, vol. 25, pp. 2595-2602, 2004.
- [60] C. Vieu, F. Carcenac, A. P'epin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud y a. H. Launois., «Electron beam lithography: Resolution limits and applications,» *Applied Surface Science*, vol. 164, pp. 111-117, 2000.
- [61] D. R, G. A y Z. J, «Polymeric and biomacromolecular brush nanostructures: progress in synthesis, patterning and charaterization,» *Soft Matter*, vol. 4, pp. 1774-1786, 2008.

- [62] W. Y., S. G. y S. J., «Length-scale mediated differential adhesion of mammalian cells and microbes,» *Advanced Functional Materials*, vol. 30, pp. 2095-2101, 2011.
- [63] M. AK, R. ETJ y G. A, «Antiadhesive polymer brush coating functionalized with antimicrobial and RGD peptides to reduce biofilm formation and enhance tissue integration,» *Biomacromolecules*, vol. 15, pp. 2019-2026, 2014.
- [64] W. Y., d. S. D. JF. y S. G, «Conditions of lateral surface confinement that promote tissue-cell integration and inhibit biofilm growth,» *Biomaterials*, vol. 35, nº 21, pp. 5446-5452, 2014.
- [65] R. S. Kane, S. Takayama, E. Ostuni, D. E. Ingber y G. M. Whitesides, «Patterning proteins and cells using soft lithography,» *Biomaterials*, vol. 20, pp. 2363-2376, 1999.
- [66] X.-C. Yuan, W. Yu, M. He, J. Bu, W. Cheong y H. P. X. Niu, «Soft-lithography-enabled fabrication of large numerical aperture refractive microlens array in hybrid SiO₂-TiO₂ sol-gel glass,» *Applied Physics Letters*, vol. 86, nº 11, pp. 1-3, 2005.
- [67] A. Carvalho, A. Pelaez-Vargas, D. Gallego-Perez, L. Grenho, M. Fernandes, A. De Aza, M. Ferraz, D. Hansford y F. Monteiro, «Micropatterned silica thin films with nanohydroxyapatite micro-aggregates for guided tissue regeneration,» *Dental Materials*, vol. 28, nº 12, pp. 1250-1260, 2012.
- [68] G. Shi, N. Lu, L. Gao, H. Xu, B. Yang, Y. Li, Y. Wu y L. Chi, «Fabrication of TiO₂ arrays using solvent-assisted soft lithography,» *Langmuir*, vol. 25, nº 17, pp. 9639-9643, 2009.
- [69] C. Frey, A. Sales, K. Athanasopulu, J. Spatz y R. Kemkemer, «Hydrogels with precisely nano-functionalized micro-topography for cell guidance,» *Biomedizinische Technik*, vol. 59, pp. s6-s9, 2014.
- [70] A. Carvalho, P.-V. A. D. Hansford, M. Fernandes y F. Monteiro, «Effects of Line and Pillar Array Microengineered SiO₂ Thin Films on the Osteogenic Differentiation of Human Bone Marrow-Derived Mesenchymal Stem Cells,» *Langmuir*, vol. 32, nº 4, pp. 1091-1100, 2016.
- [71] E. Engel, A. Michiardi, M. Navarro, D. Lacroix y J. A. Planell, «Nanotechnology in regenerative medicine: the materials side,» *Trends in Biotechnology*, vol. 26, nº 1, pp. 39-47, 2008.
- [72] K. -. Othmer, Enciclopedia de tecnología química, Baldera: Limusa, S.A de C.V. Grupo Noriega Editores, 2000.
- [73] M. Kulkarni, A. Mazare, P. Schmuki y A. Iglič, «Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications,» de *Nanomedicine*, One Central Press, 2014, pp. 111-136.
- [74] G. Costales y C. Mejido, «Recubrimientos de Proyección por Plasma,» de *Encuentro de Tribología*, 2001.
- [75] L. L. Gu'ehennec, A. Soueidan, P. Layrolle y Y. Amouriq, «Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration,» *dental materials*, vol. 23, pp. 844-854, 2007.
- [76] B. D, S. R, S. S, F. J, F. C y S. H., «Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs,» *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 25, pp. 289-902, 1991.

- [77] Novaes, Souza, Barros, Pereira, Iezzi y Piattelli, «Influence of Implant Surfaces on Osseointegration,» *Brazilian Dental Journal*, vol. 21, nº 6, pp. 471-481, 2010.
- [78] M. G. a. J. Guilemany, «Milestones in Functional Titanium Dioxide Thermal Spray Coatings: A Review,» *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 23, p. 577–595, 2014.
- [79] S. Shah, G. Jaffari, E. Yassitepe y B. Ali, «Evaporation: Processes, Bulk Microstructures, and Mechanical Properties,» de *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Delaware, University of Delaware, 2010, pp. 135-252.
- [80] S. Sobieszczyk, «Surface modifications of ti and its alloys,» *Advances in Materials Science*, vol. 10, nº 1, pp. 29-42, 2010.
- [81] P. K. C. C. D. Xuanyong Liu, «Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications,» *Materials Science and Engineering R*, vol. 47, pp. 49-121, 2004.
- [82] S. Ding, C. Ju y J. C. Lin, «Immersion behavior of RF magnetron-assisted sputtered hydroxyapatite/titanium coatings in simulated body fluid,» *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 47, nº 4, pp. 551-563, 1999.
- [83] S.-J. Ding, «Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multi-layered hydroxyapatite/titanium composite coatings,» *Biomaterials*, vol. 24, nº 23, pp. 4233-4238, 2003.
- [84] T. R. Rautray, R. Narayanan y K.-H. Kim, «Ion implantation of titanium based biomaterials,» *Progress in Materials Science*, vol. 56, pp. 1137-1177, 2011.
- [85] C. X-B, L. Y-C, P. JD, H. PD y W. C, «Influence of calcium ion deposition on apatite-inducing ability of porous titanium for biomedical applications.,» *Acta Biomaterialia*, vol. 5, pp. 1808-1820, 2009.
- [86] H. CR, Z. H, O. R, N. J, E. P y D. BA, «The effect of magnesium ion implantation into alumina upon the adhesion of human bone derived cells.,» *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 5, pp. 715-722, 1994.
- [87] N. S, S. L, H. J, T. TJ, O. I y J. FH, «Adhesion of bone cells to ion-implanted titanium,» *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 14, pp. 991-997, 2003.
- [88] J. Li, S. Li, C. v. Blitterswijk y K. d. Groot, «A novel porous Ti6Al4V: characterization and cell attachment,» *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 73, pp. 223-233, 2005.
- [89] S. P, «Hardness-depth profile of a carbon-implanted Ti–6Al–4V alloy and its relation to composition and microstructure,» *Journal of Materials Research*, vol. 16, pp. 2321-2335, 2001.
- [90] L. Y, G. S, J. Z y F. J, «Effect of surface modification on surface properties and tribological behaviours of titanium alloys,» *Journal of Engineering Tribology*, vol. 223, pp. 311-316, 2009.
- [91] C. S., D. JP., C. J. Jr., S. AE. y P. PC, «Influence of surface treatments on fretting fatigue of Ti-6242 at elevated temperatures.,» de *Fretting fatigue : current technology and practices*, West Conshohocken, USA, s. In: Hoepfner DW, Chandrasekaran V, Elliot CB III, 2000, p. 491–504.

- [92] L. S-C, H. W-Y, H. C-C, M. El y L. Y, «Hydrogen embrittlement and fracture toughness of a titanium alloy with surface modification by hard coatings,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 5, pp. 64-70, 1996.
- [93] K. D, B. J, K. JA, B. A, S. JW y B. s. A, «Effect of phosphorous ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium,» *Biomaterials*, vol. 23, pp. 3329-3340, 2002.
- [94] B. Aronsson, J. Lausmaa y a. B. Kasemo, «Glow discharge plasma treatment for surface cleaning and modification of metallic biomaterials,» *Journal of Biomedical Materials Research part A*, vol. 35, n° 1, pp. 49-73, 1997.
- [95] J. Sobiecki, T. Wierzchoń y J. Rudnicki, «The influence of glow discharge nitriding, oxynitriding and carbonitriding on surface modification of Ti-1Al-1Mn titanium alloy,» *Vacuum*, vol. 64, n° 1, pp. 41-46, 2001.
- [96] Y. Shibata, M. Hosaka, H. Kawai y T. Miyazaki, «Glow Discharge Plasma Treatment of Titanium Plates Enhances Adhesion of Osteoblast-like Cells to the Plates Through the Integrin-Mediated Mechanism,» *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, vol. 17, pp. 771-777, 2002.
- [97] H. Kawai, Y. Shibata y T. Miyazaki, «Glow discharge plasma pretreatment enhances osteoclast differentiation and survival on titanium plates,» *Biomaterials*, vol. 25, pp. 1805-1811, 2004.
- [98] W. Zhang, Y. Zhang, Q. Li, J. Liu y S. Wang, «Glow discharge electrolysis plasma induced synthesis of cellulose-graft-acrylic hydrogels and their multiple responses behaviors,» *High Voltage Engineering*, vol. 41, pp. 523-528, 2015.
- [99] L.-C. S. C. Xu, «Staphylococcus epidermidis adhesion on hydrophobic and hydrophilic textured biomaterial surfaces,» *Biomedical Materials (Bristol)*, vol. 9, n° 3, 2014.
- [100] M. Łępicka, M. Grądzka-Dahlke y A. Sobolewski, «The effect of anodizing conditions on the corrosion resistance of Ti6Al4V titanium alloy,» *Materialprüfung/Materials Testing*, vol. 57, n° 5, pp. 393-397, 2015.
- [101] H.-S. Kim, Y. Yang, J.-T. Koh, K.-K. Lee, D.-J. Lee, K.-M. Lee y S.-W. Park, «Fabrication and characterization of functionally graded nano-micro porous titanium surface by anodizing,» *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, vol. 88, n° 2, pp. 427-435, 2009.
- [102] F. B., C. X., C. J., W. J., L. X. y W. J., «Hydroxyapatite coating on titanium surface with titania nanotube layer and its bond strength to substrate.,» *Journal of Porous Materials*, vol. 17, n° 4, pp. 453-458, 2010.
- [103] A. Krzakała, A. Kazek-Kesik y W. Simka, «Application of plasma electrolytic oxidation to bioactive surface formation on titanium and its alloys,» *RSC Advances*, vol. 43, pp. 19725-19743, 2013.
- [104] J. EGGERT, *Tratado de Química Física*, Barcelona: Labor, 1943.
- [105] S. A., B. A., K. G., S. J., J. W. y R. A, «Electrophoretic coating of hydroxyapatite on titanium implants,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 596, pp. 191-200, 2001.

- [106] H. Farnoush, J. Aghazadeh Mohandesi y H. Çimenoglu, «Micro-scratch and corrosion behavior of functionally graded HA-TiO₂ nanostructured composite coatings fabricated by electrophoretic deposition,» *View at Publisher|Catálogo de la Biblioteca(opens in a new window)|Solicitar documento| Order Document |*, vol. 46, pp. 31-40, 2015.
- [107] RAMASWAMY y K.-H. K. a. Narayanan, «Electrochemical surface modification of titanium in dentistry,» *Dental Materials Journal*, vol. 28, n° 1, pp. 20-36, 2009.
- [108] S. M., «Calcium phosphate coatings prepared by electrocrystallization from aqueous electrolytes,» *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 6, pp. 90-93, 1995.
- [109] K. S. V. N. S. E. S. R. G. H. Peng P, «Thin calcium phosphate coatings on titanium by electrochemical deposition in modified simulated body fluid,» *Journal of Biomedical Materials Research part A*, vol. 76, pp. 347-355, 2006.
- [110] D. Blackwood y K. Seah, «Electrochemical cathodic deposition of hydroxyapatite: Improvements in adhesion and crystallinity,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 29, n° 4, pp. 1233-1238, 2009.
- [111] C. J. Brinker y G. W. Scherer, «Sol-Gel Processing,» de *Sol-Gel Science. The physics and chemistry of Sol-Gel processing*, San Diego, Academic press,INC., 1990, pp. 2-11.
- [112] Kirk-othmer, Enciclopedia de tecnología química, Ciudad de México: Unión Tipográfica Editorial Hispano-americana, 1962.
- [113] P. T, P. M, R. H, K. I y Y.-U. A, «Calcium phosphate induction by sol-gel-derived titania coatings on titanium substrates in vitro.,» *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 41, n° 3, pp. 504-510, 1998.
- [114] K. Marycz, A. Ĺmieszek, J. Grzesiak, A. Siudzińska, M. Marędzia y J. K. A. Donesz-Sikorska, «The osteogenic properties of multipotent mesenchymal stromal cells in cultures on TiO₂ sol-gel-derived biomaterial,» *BioMed Research International*, vol. 2015, 2015.
- [115] T. Shimizu, S. Fujibayashi, S. Yamaguchi, K. Yamamoto, B. Otsuki, M. Takemoto, M. Tsukanaka, T. Kizuki, T. Matsushita, T. Kokubo y S. Matsuda, «Bioactivity of sol-gel-derived TiO₂ coating on polyetheretherketone: In vitro and in vivo studies,» *Acta Biomaterialia*, vol. 35, pp. 305-317, 2016.
- [116] G. L, J. Wang, A. Tache, N. Valiquette, D. Deporter y R. Pilliar, «Calcium phosphate sol-gel-derived thin films on porous-surfaced implants for enhanced osteoconductivity. Part II: Short-term in vivo studies,» *Biomaterials*, vol. 25, n° 22, pp. 5313-5321, 2004.
- [117] J. Han, Z. Yu y L. Zhou, «Hydroxyapatite/titania composite bioactivity coating processed by the sol-gel method,» *Biomedical Materials*, vol. 3, n° 4, 2008.
- [118] P. Ramires, A. Romito, F. Cosentino y E. Milella, «The influence of titania/hydroxyapatite composite coatings on in vitro osteoblasts behaviour.,» *Biomaterials*, vol. 22, n° 12, pp. 1467-1474, 2001.
- [119] L. Hench, O. Anderson y J. Wilson, «Bioactive Glasses,» de *An introduction to bioceramics*, London, World Scientific Publishing CO., 1993, pp. 41-62.

- [120] K. Yoshida, K. Kamada, K. Sato, R. Hatada, K. Baba y M. Atsuta, «Thin sol-gel-derived silica coatings on dental pure titanium casting,» *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 48, nº 6, pp. 778-785, 1999.
- [121] A. Balamurugan, A. Rebelo, A. Lemos, J. Rocha, J. Ventura y J. Ferreira, «Suitability evaluation of sol-gel derived Si-substituted hydroxyapatite for dental and maxillofacial applications through in vitro osteoblasts response,» *Dental Materials*, vol. 24, nº 10, pp. 1374-1380, 2008.
- [122] M. O. (Ed.), «CVD processes and Systems,» de *Materials Sciences of Thin Films*, Hoboken (New Jersey), Academic Press Ltd, 1991, p. 177.
- [123] D. Rats, L. Vandenbulcke, R. Herbin, R. Benoit, R. Erre, V. Serin y J. Sevely, «Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys,» *Thin Solid Films*, vol. 270, nº 1-2, pp. 177-183, 1995.
- [124] L. Tang, C. Tsai, W. Gerberich, L. Kruckeberg y D. Kania, «Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond,» *Biomaterials*, vol. 16, nº 6, pp. 483-488, 1995.
- [125] G. Heinrich, T. Grögler, S. Rosiwal y R. Singer, «CVD diamond coated titanium alloys for biomedical and aerospace applications,» *Surface and Coatings Technology*, Vols. %1 de %294-95, pp. 514-520, 1997.
- [126] P. Strąkowska, R. Beutner, M. Gnyba, A. Zielinski y D. Scharnweber, «Electrochemically assisted deposition of hydroxyapatite on Ti6Al4V substrates covered by CVD diamond films - Coating characterization and first cell biological results,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 59, pp. 624-635, 2016.
- [127] M. Maru, M. Amaral, S. Rodrigues, R. Santos, C. Gouvea, B. Archanjo, R. Trommer, F. Oliveira, R. Silva y C. Achete, «The High performance of nanocrystalline CVD diamond coated hip joints in wear simulator test,» *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 49, pp. 175-185, 2015.
- [128] I. Bobrinetskii, A. Seleznev, I. Gaïduchenko, G. Fedorov, A. Domantovskii, M. Presniakov, R. Podcherniaeva, G. Mikhaïlova y I. Suetina, «The interaction between nerve cells and carbon nanotube networks made by CVD process investigation,» *Biofizika*, vol. 58, nº 3, pp. 524-530, 2013.
- [129] L. Luo, Z. Jiang, D. Wei y X. He, «Surface modification of titanium and its alloys for biomedical application,» *Advanced Materials Research*, Vols. %1 de %2887-888, pp. 1115-1120, 2014.
- [130] J. Anton, M. Escolano, I.-G. Echave y M. Torrecilla, «Recubrimientos osteoinductores para implantes dentales». Patente US20140363392 A1, 11 12 2014.
- [131] B. Hoffmann, M. Feldmann y G. Ziegler, «Sol-gel and precursor-derived coatings with cover function on medical alloys,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, nº 38, pp. 4034-4040, 2007.
- [132] M. Dettin, A. Bagno, R. Gambaretto, G. Iucci, M. Conconi, N. Tuccitto, A. Menti, C. Grandi, C. D. Bello, A. Licciardello y G. Polzonetti, «Covalent surface modification of titanium oxide with different adhesive peptides: Surface characterization and osteoblast-like cell adhesion,» *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, vol. 90, nº 1, pp. 35-45, 2009.
- [133] D. A. Puleo y A. Nanci, «Understanding and controlling the bone-implant interface,» *Biomaterials*, vol. 20, pp. 2311-2321, 1999.

- [134] L. Jonge, S. Leeuwenburg, J. Wolke y J. Jansen, «Organic–Inorganic Surface Modifications for Titanium Implant Surfaces,» *Pharmaceutical Research*, vol. 25, nº 10, pp. 2357-2369, 2008.
- [135] T. Hayakawa, «Biochemical surface modifications to titanium implants using the tresyl chloride-activated method,» *Dental Materials Journal*, vol. 34, nº 6, pp. 725-739, 2015.
- [136] P. Tengvall, H. Elwing, L. Sjöqvist, I. Lundström y L. Bjursten, «Interaction between hydrogen peroxide and titanium: a possible role in the biocompatibility of titanium,» *Biomaterials*, vol. 10, nº 2, pp. 118-120, 1989.
- [137] T. Peltola, M. Patsi, H. Rahiala, I. Kangasieniemi y A. Yli-Urpo, «Calcium phosphate induction by sol-gel-derived titania coatings on titanium substrates in vitro,» *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 41, nº 3, pp. 504-510, 1998.
- [138] J. Pan, H. Liao, C. Leygraf, D. Thierry y J. Li, «Variation of oxide films on titanium induced by osteoblast-like cell culture and the influence of an H₂O₂ pretreatment,» *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 40, nº 2, pp. 244-256, 1998.
- [139] X. Wang, S. Hayakawa, K. Tsuru y A. Osaka, «Improvement of bioactivity of H₂O₂/TaCl₅-treated titanium after subsequent heat treatments,» *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 52, nº 1, pp. 171-176, 2000.
- [140] B.-H. Lee, Y. D. Kim, J. H. Shin y K. H. Lee, «Surface modification by alkali and heat treatments in titanium alloys,» *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 61, nº 3, pp. 466-473, 2002.
- [141] J. Xiong, Y. Li, X. Wang, P. Hodgson y C. Wen, «Mechanical properties and bioactive surface modification via alkali-heat treatment of a porous Ti–18Nb–4Sn alloy for biomedical applications,» *Acta Biomaterialia*, vol. 4, nº 3, pp. 1963-1968, 2008.
- [142] E. Takematsu, K. Cho, J. Hieda, M. Nakai, K. Katsumata, K. Okada, M. Niinomi y N. Matsushita, «Adhesive strength of bioactive oxide layers fabricated on Ti-6Al-4V alloy by three different alkali-solution treatments,» *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 61, pp. 174-181, 2016.
- [143] D. Buser, R. Schenk y S. Steinemann, «Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs,» *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 25, nº 7, pp. 889-902, 1991.
- [144] D. Baker, R. M. London y R. O'Neal, «Rate of Pull-out Strength Gain of Dual-Etched Titanium Implants: A Comparative Study in Rabbits,» *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, vol. 14, pp. 722-728, 1999.
- [145] D. BW y S. N, «Contamination of titanium castings by aluminum oxide blasting,» *Journal of Dentistry*, vol. 23, nº 5, pp. 319-322, 1995.
- [146] B. R. Chrcanovic y M. D. Martins, «Study of the Influence of Acid Etching Treatments on the Superficial Characteristics of Ti,» *Materials Research*, vol. 17, nº 2, pp. 373-380, 2014.
- [147] S.-A. Cho y K.-T. Park, «The removal torque of titanium screw inserted in rabbit tibia treated by dual acid etching,» *Biomaterials*, vol. 24, pp. 3611-3617, 2003.

- [148] P. Klokkevold, P. Johnson, S. Dadgostari, A. Caputo, J. Davies y R. Nishimura, «Early endosseous integration enhanced by dual acid etching of titanium: A torque removal study in the rabbit,» *Clinical Oral Implants Research*, vol. 12, nº 4, pp. 350-357, 2001.
- [149] C. Foley, D. Kerns, W. Hallmon, F. Rivera-Hidalgo, C. Nelson, R. Spears, P. Dechow y L. Opperman, «Effect of phosphate treatment of Acid-etched implants on mineral apposition rates near implants in a dog model,» *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, vol. 25, nº 2, pp. 278-286, 2010.
- [150] F. Jia, L. Zhou, S. Li, X. Lin, B. Wen, C. Lai y X. Ding, «Phosphoric acid and sodium fluoride: A novel etching combination on titanium,» *Biomedical Materials (Bristol)*, vol. 9, nº 3, 2014.
- [151] J. M. Zhao, W. U. Park, K. H. Hwang, J. K. Lee y S. Y. Yoon, «Biomimetic Deposition of Hydroxyapatite by Mixed Acid Treatment of Titanium Surfaces,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3, nº 4, pp. 2552-2555, 2015.
- [152] C. Zhao, H. Fan y X. Zhang, «Advances in Biomimetic Apatite Coating on Metal Implants,» de *Advances in Biomimetics*, Sichuan, National Engineering Research Center for Biomaterials, 2011, pp. 397-428.
- [153] B. R. Chrcanovica, A. Wennerberga y M. D. Martins, «Influence of Temperature and Acid Etching Time on the Superficial Characteristics of Ti,» *Materials Research*, vol. 18, nº 5, pp. 963-970, 2015.
- [154] J. R. Aguilera, *Diseño y fabricación de materiales con porosidad gradiente para aplicaciones biomédicas: influencia en el comportamiento mecánico*, Sevilla: Escuela Superior de Ingeniería, 2012.
- [155] C. S. Fernández, «Patología+Rehabilitación+Construcción. Web de información y formación de profesionales y estudiantes,» 12 2012. [En línea]. Available: <http://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>. [Último acceso: 02 05 2016].
- [156] Á. C. López, *Caracterización superficial de titanio poroso con diferentes tamaños de espaciadores modificados superficialmente mediante ataque químico*, Sevilla: Trabajo fin de grado ETSI, 2015.
- [157] J. Pavón, P. Velásquez y S. Velásquez, «Modificación superficial del titanio para mejorar su oseointegración,» de *VI Encuentro Nacional de Materiales. Módulo Metales*, 2010.
- [158] C. J.R., G. P. y G. D., «Biomecánica y hueso (y II): Ensayos en los distintos niveles jerárquicos del hueso y técnicas alternativas para la determinación de la resistencia ósea,» *Revista de Osteoporosis y Metabolismo Mineral*, vol. 5, nº 2, pp. 99-108, 2013.
- [159] Wyss, S. Mulholland y Urs, «Activities of daily living in non-Western cultures: range of motion requirements for hip and knee joint implants,» *International Journal of Rehabilitation Research*, vol. 24, nº 3, pp. 191-198, 2001.
- [160] D. Arola y M. McCain, «Abrasive waterjet peening: A new method of surface preparation for metal orthopedic implants,» *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 53, pp. 536-546, 2000.
- [161] M. Allen, B. Myer y N. Rushton, «In vitro and in vivo investigations into the ... coatings for orthopedic applications,» *J. Biomed. Mater. Res. B*, vol. 58, p. 319, 2001.

- [162] K.-H. Nam, N. Jamilpour, E. Mfoumou, F.-Y. Wang, D. D. Zhang y P. K. Wong, «Probing Mechanoregulation of Neuronal Differentiation by Plasma Lithography Patterned Elastomeric Substrates,» vol. 4, p. 6965, 2014.
- [163] S. E. Rodil, «Modificación superficial de biomateriales metálicos,» *Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 29, nº 2, pp. 67-83, 2009.
- [164] A. Carvalho, A. Pelaez-Vargas, D. Hansford, M. Fernandes y F. Monteiro, «Osteogenic Differentiation of Human Bone Marrow-Derived Mesenchymal Stem Cells,» *Langmuir*, vol. 32, nº 4, pp. 1091-1100, 2016.
- [165] F. Bartolomé, J. J. d. Damborenea, J. L. Fierro, A. Figueras, J. G. d. l. Campa, A. Hernando, C. Mijangos, J. S. Moya, J. Pascual, J. S. román y C. Zaldo, *Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI*, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2007.
- [166] S. D. Gittard y R. J. Narayan, «Laser direct writing of micro- and nano-scale medical devices,» *Expert Review of Medical Devices*, vol. 7, nº 3, pp. 343-356, 2010.
- [167] Y.-T. Sula, C. B. Johansson, Y. Jeong y T. Albrektsson, «The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes,» *Medical Engineering & Physics*, vol. 23, nº 5, pp. 329-346, 2001.

Anexos

Los anexos adjuntos son:

- Anexo I: Imágenes SEM.
- Anexo II: Imágenes 3D y rugosidades SensoMap.

Las imágenes que se incluyen en ambos, así como los datos numéricos presentes en el último, sirven de apoyo a las ideas desarrolladas durante el texto.

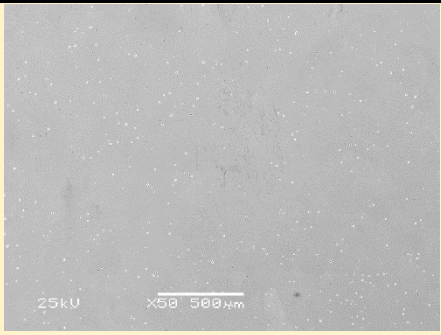
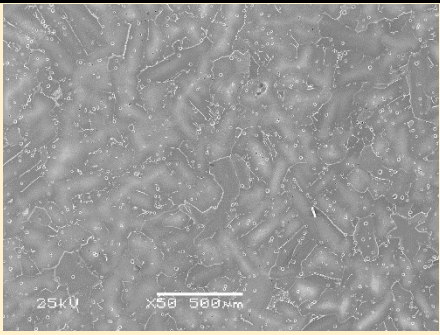
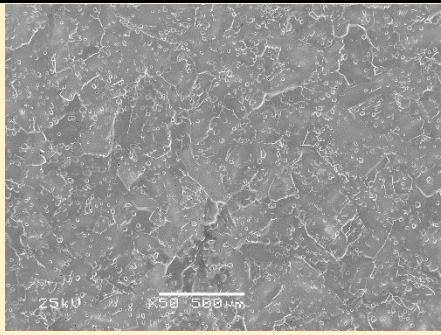
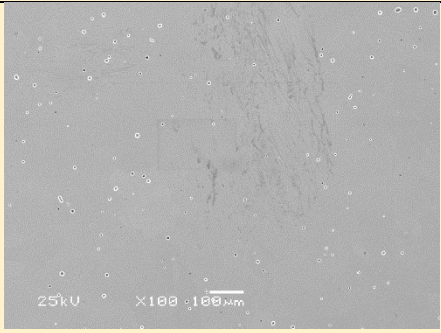
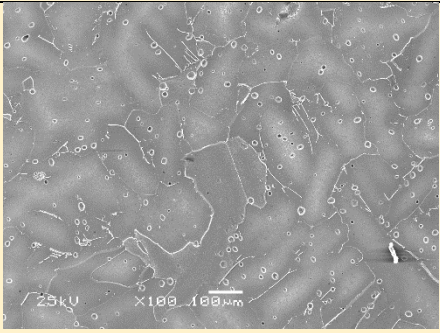
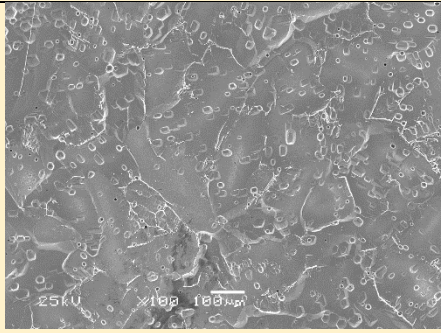
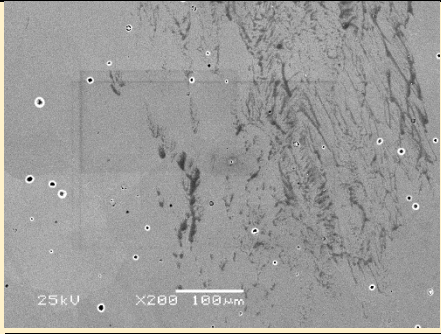
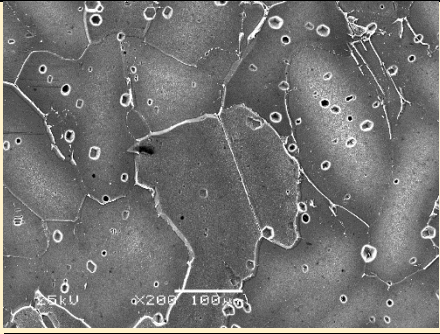
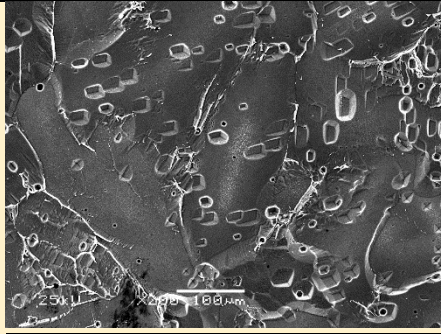

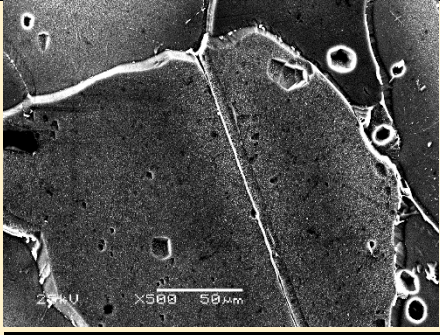




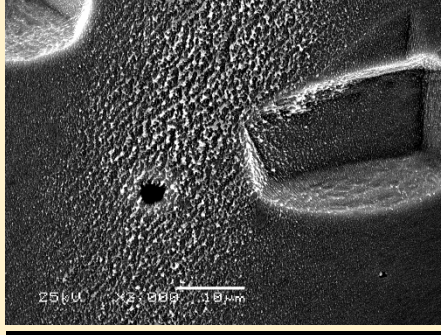
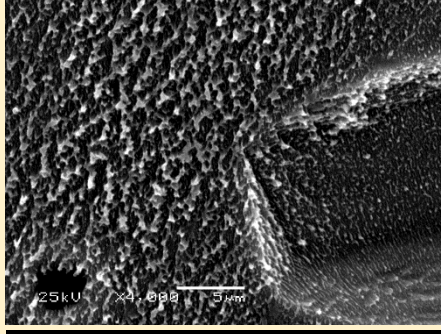
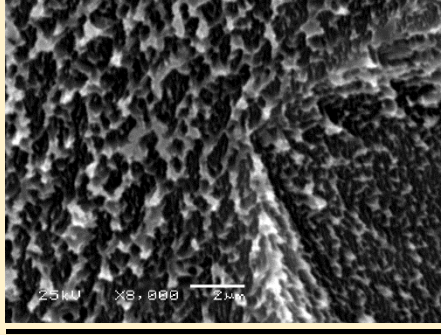
La frase: “No se aprecian diferencias” quiere decir que esa imagen no se tomó por no presentar ningún detalle de relevancia para el estudio.

Anexo I:

Imágenes

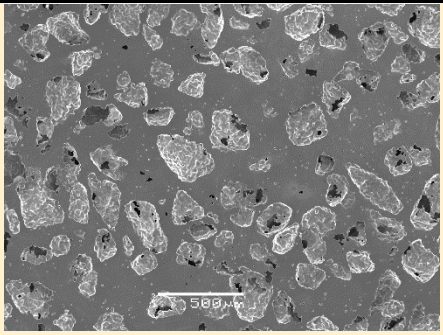
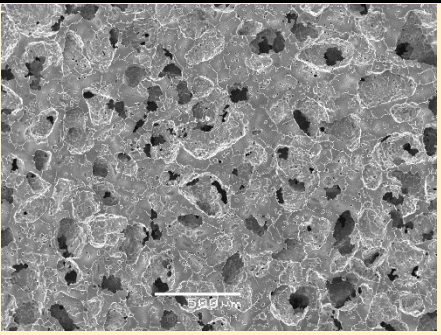
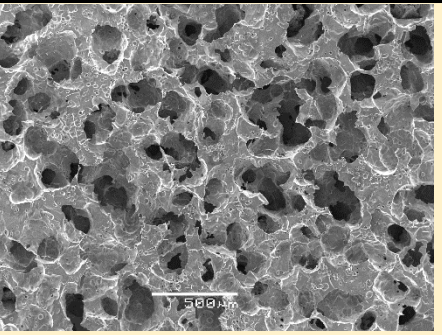
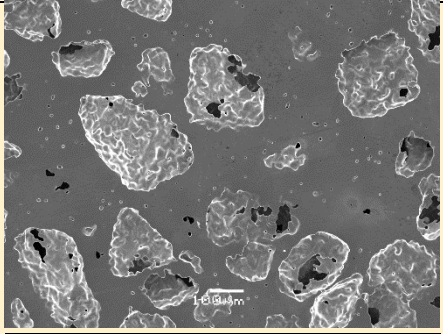
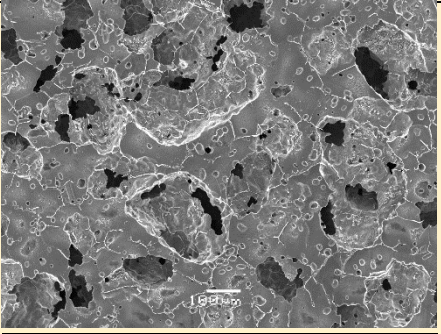
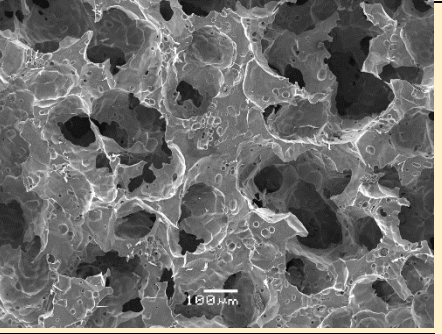
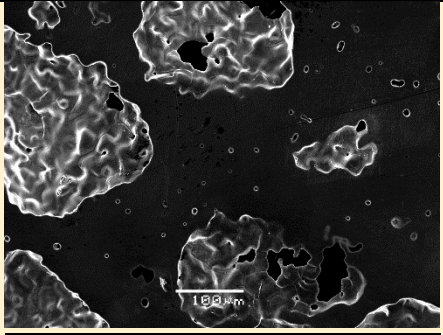
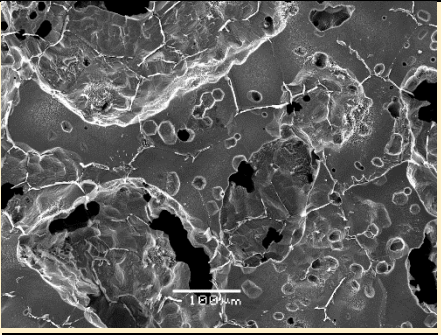
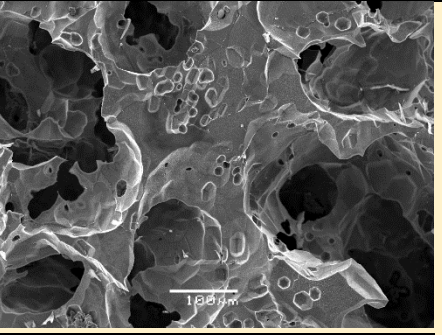
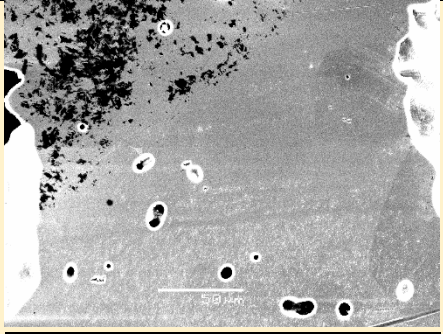
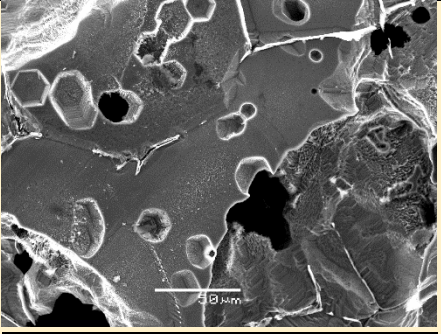
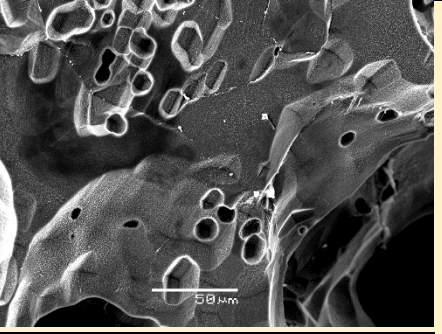
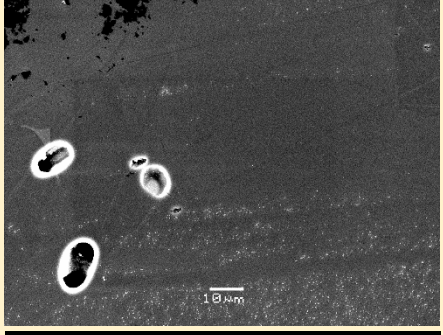


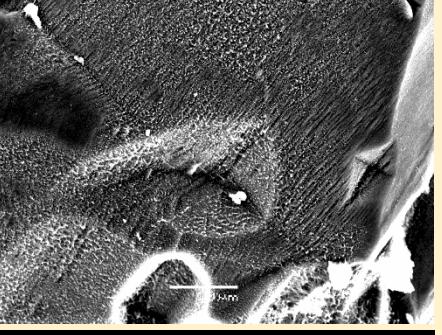
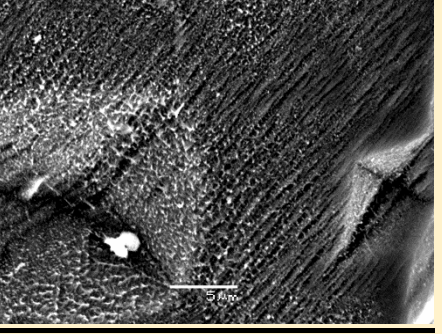
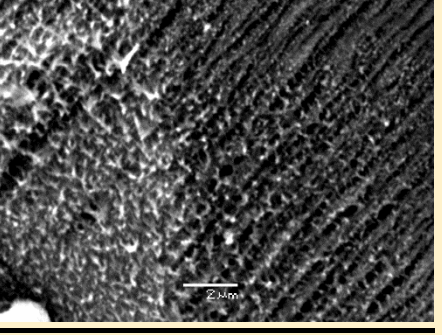
SEM

SUPERFICIE GENERAL Y PLANA
MACIZAS

	0 segundos	125 segundos	625 segundos
50X			
100X			
200X			
500X			
1000X			
2000X	NO SE APRECIAN DIFERENCIAS		
4000X	NO SE APRECIAN DIFERENCIAS		
8000X	NO SE APRECIAN DIFERENCIAS		

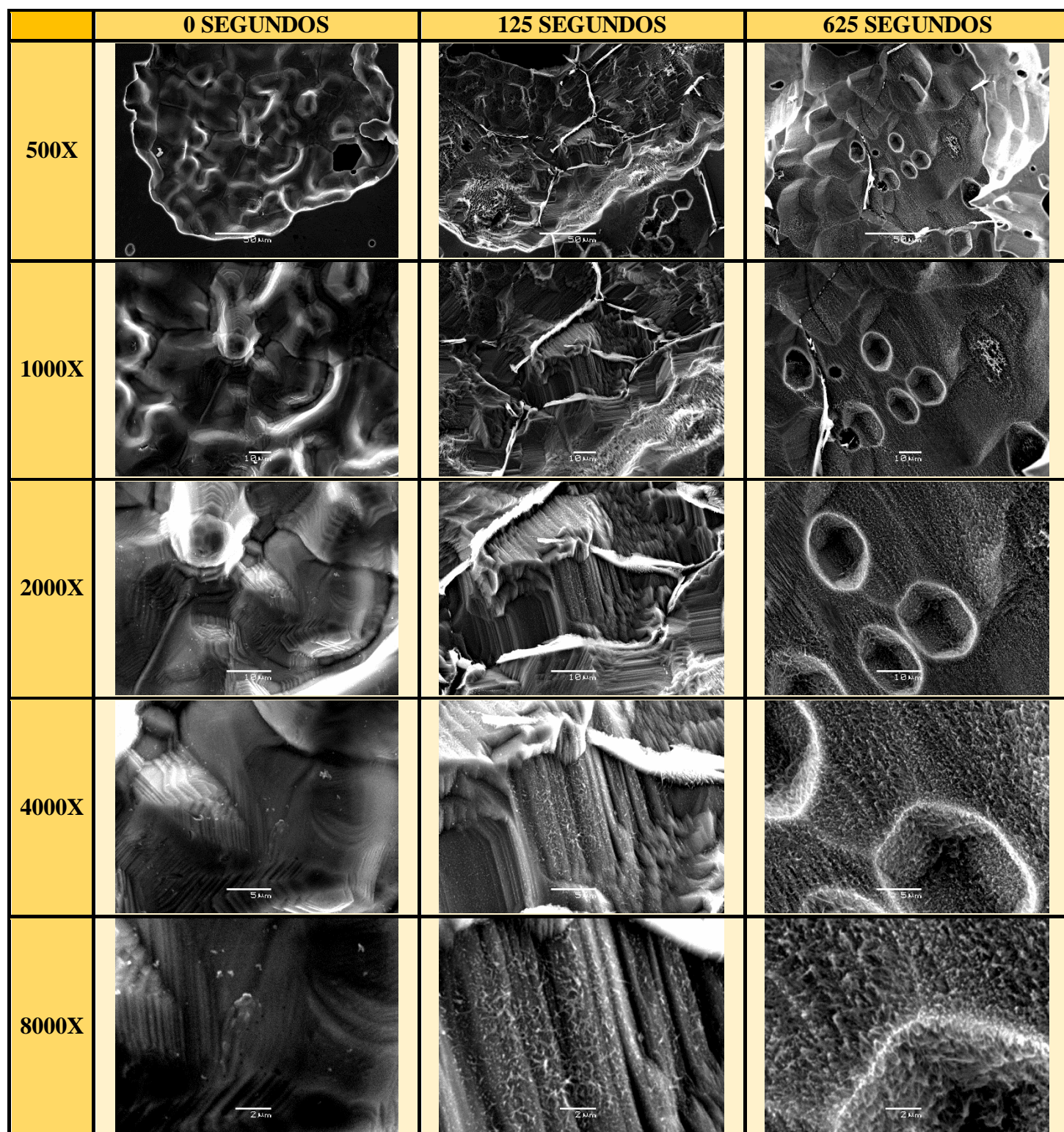
SUPERFICIE GENERAL Y PLANA

100-200 μm

	0 segundos	125 segundos	625 segundos
50X			
100X			
200X			
500X			
1000X			
2000X	NO SE APRECIAN DIFERENCIAS		
4000X	NO SE APRECIAN DIFERENCIAS		
8000X	NO SE APRECIAN DIFERENCIAS		

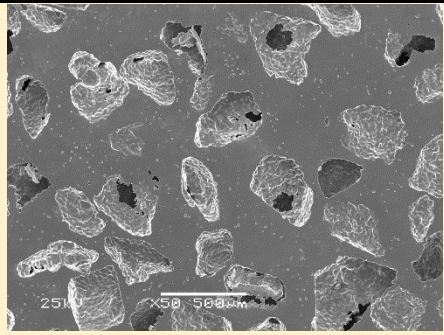
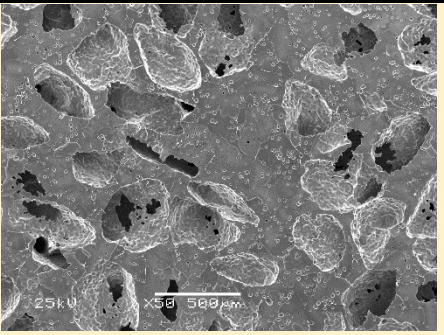
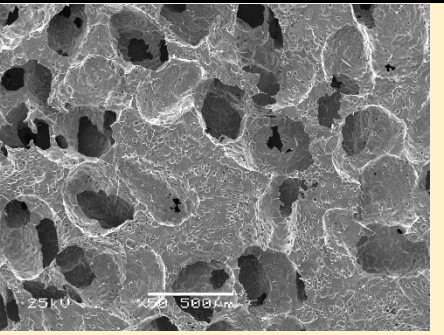
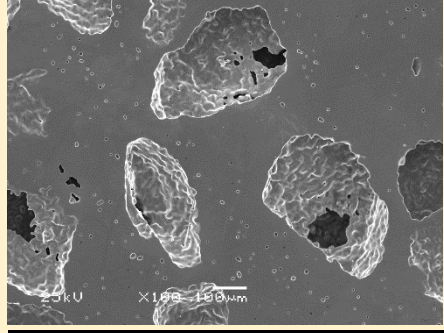
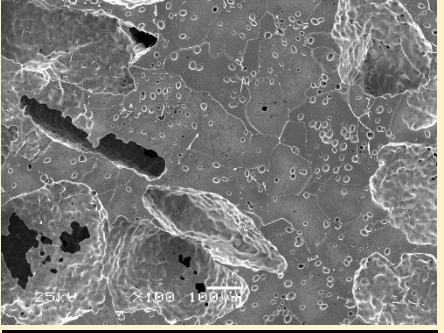
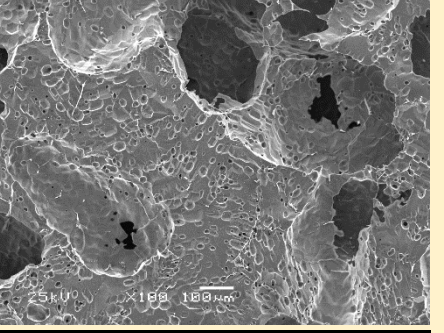
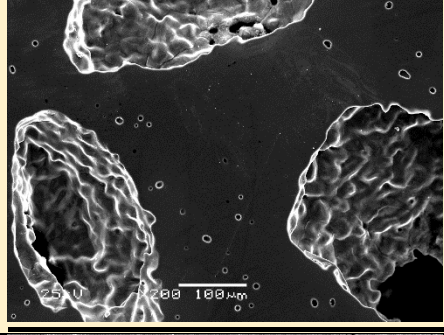
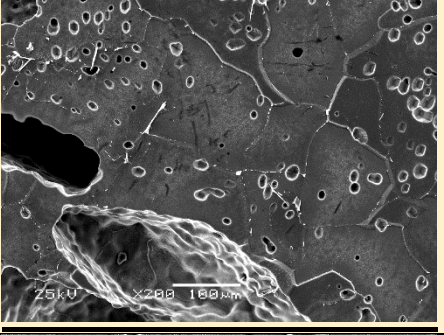
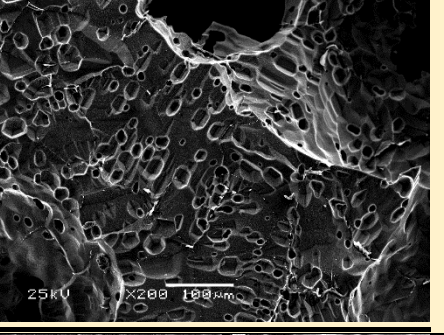
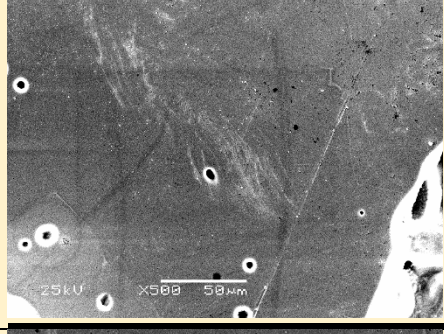
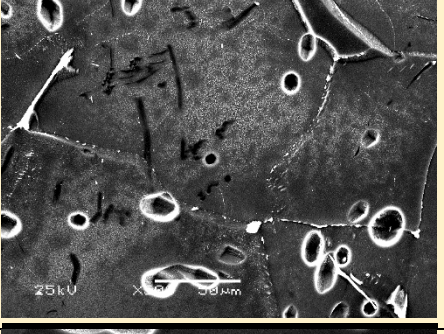

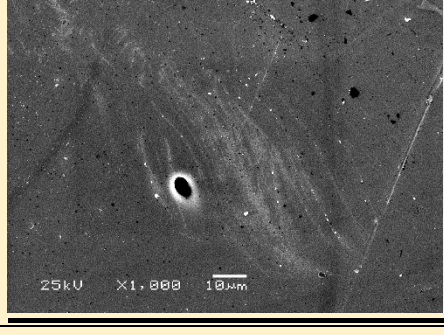

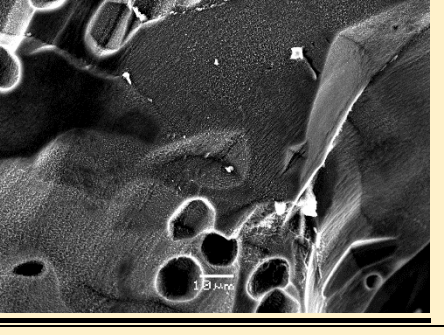
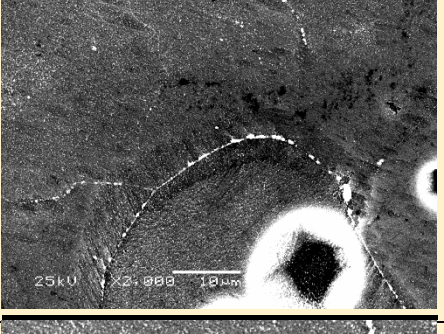

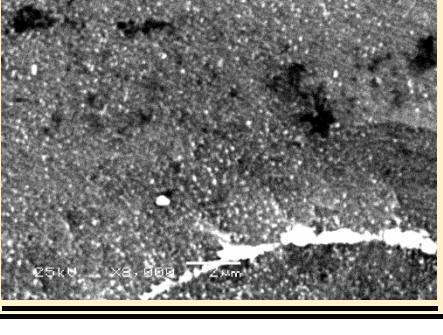
SUPERFICIE INTERNA DE LOS POROS

100-200 μm



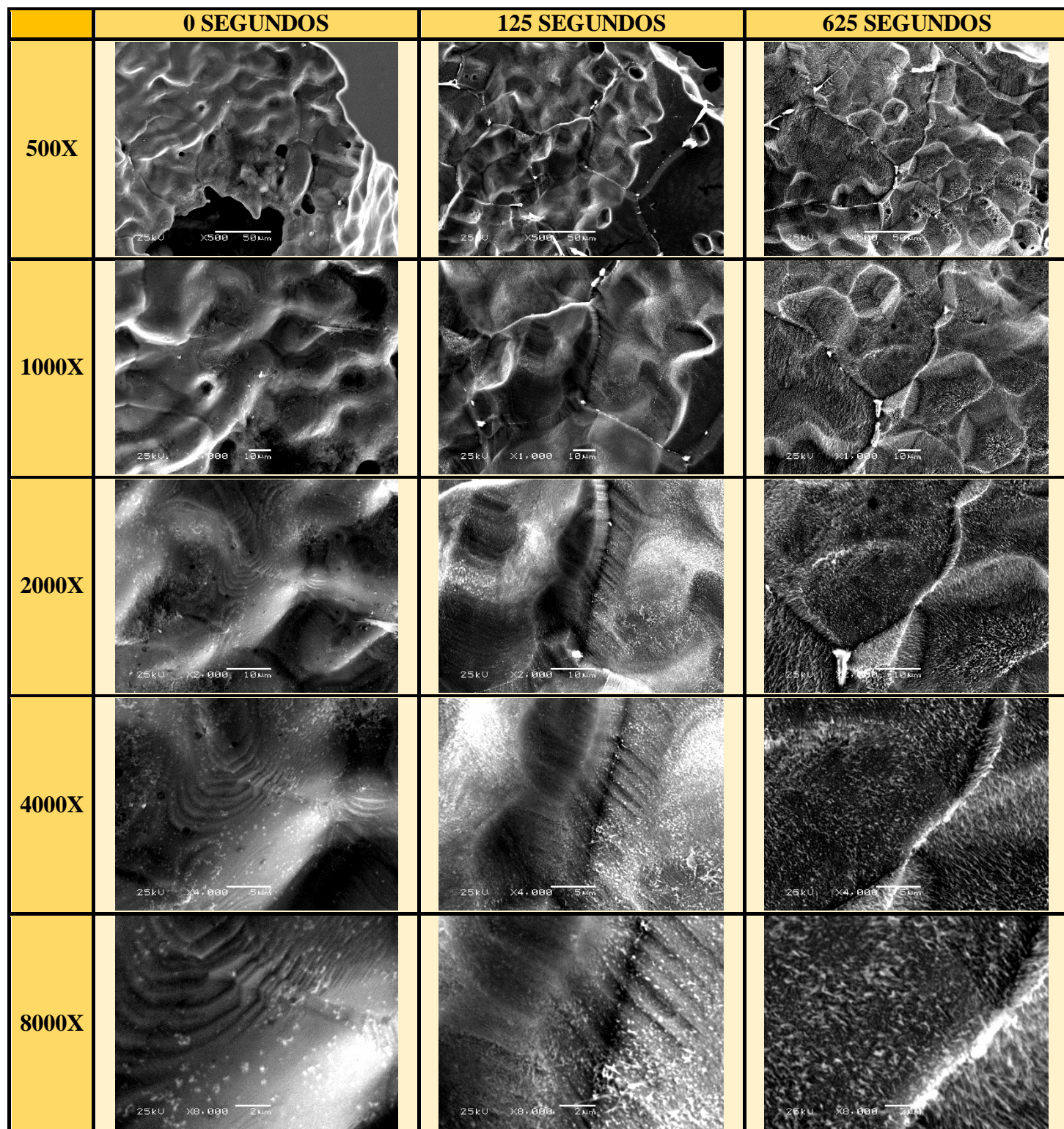
SUPERFICIE GENERAL Y PLANA

250-355 μm

	0 segundos	125 segundos	625 segundos
50X			
100X			
200X			
500X			
1000X			
2000X	NO SE APRECIAN DIFERENCIAS		NO SE APRECIAN DIFERENCIAS
4000X	NO SE APRECIAN DIFERENCIAS		NO SE APRECIAN DIFERENCIAS
8000X	NO SE APRECIAN DIFERENCIAS		NO SE APRECIAN DIFERENCIAS

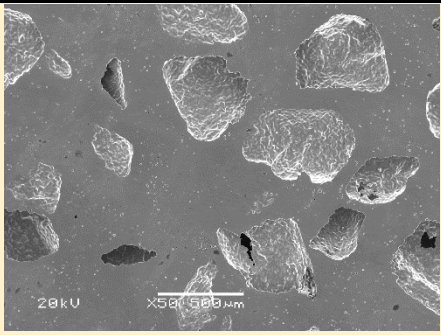
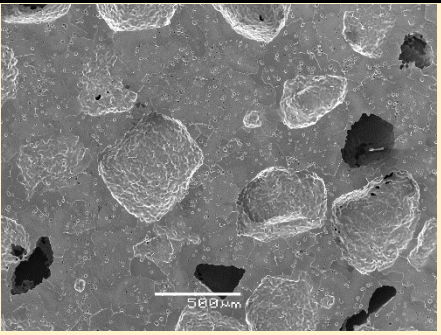
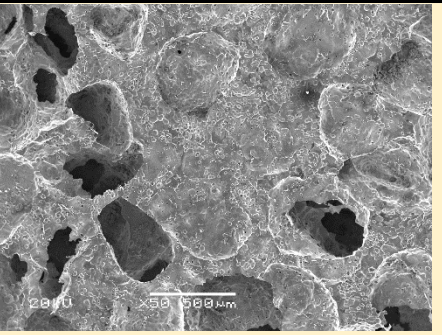
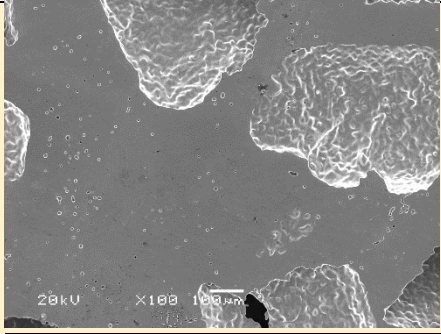
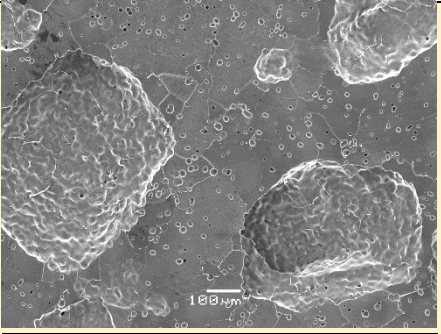
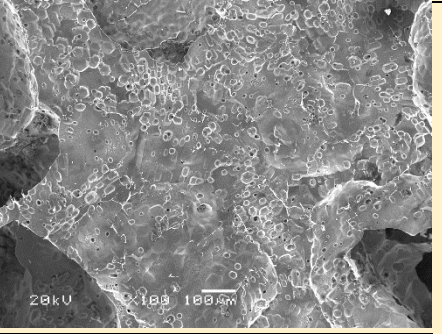
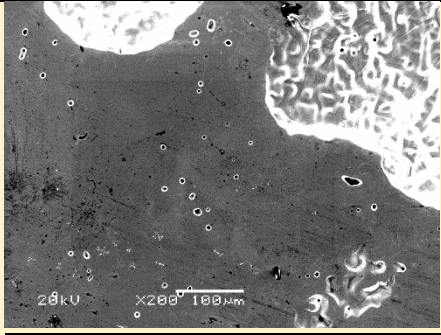
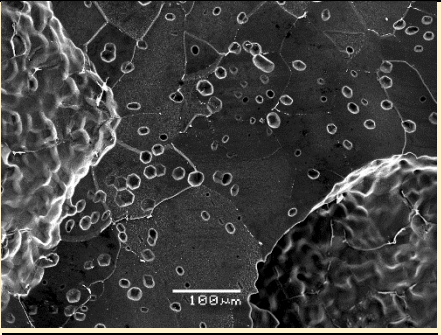
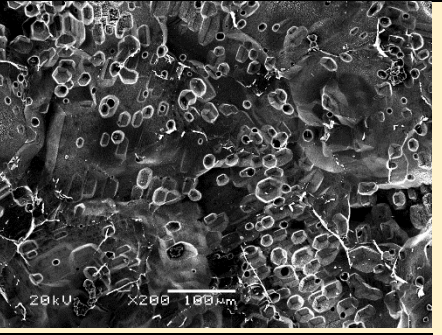
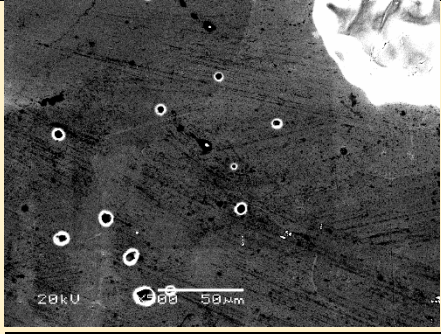
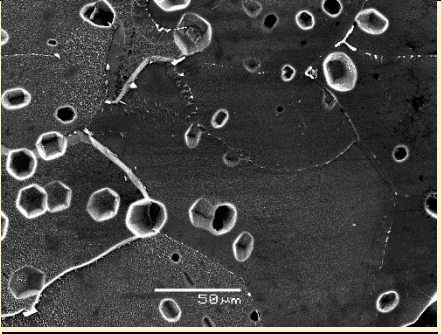
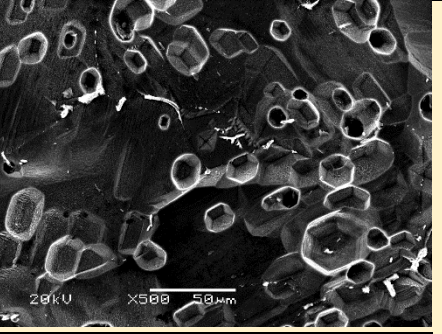
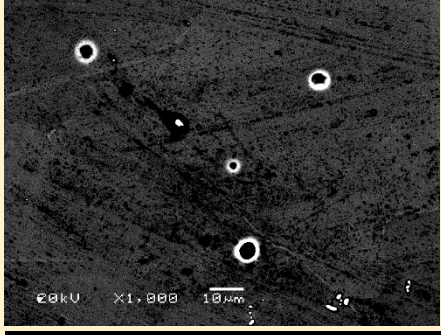
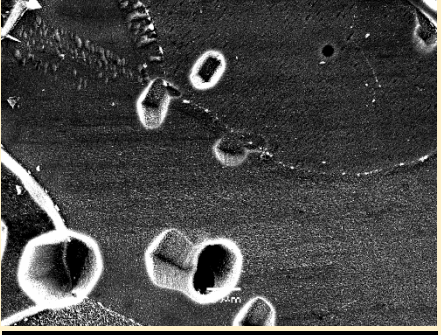
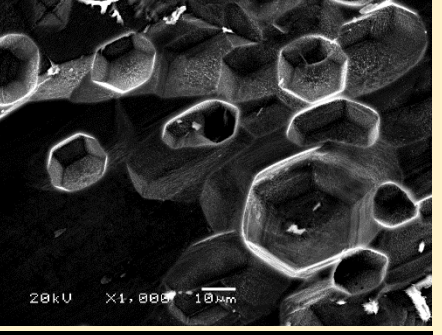
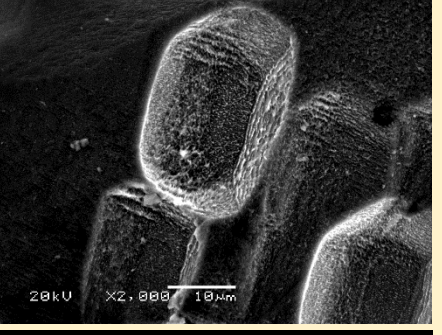
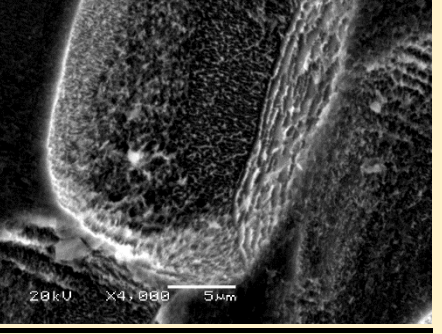
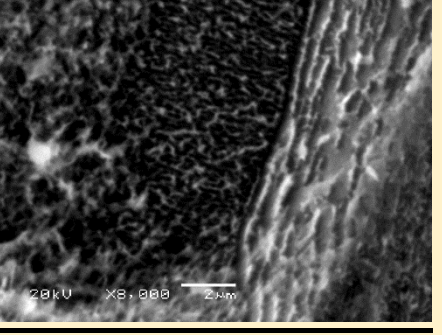
SUPERFICIE INTERNA DE LOS POROS

250-355 μm



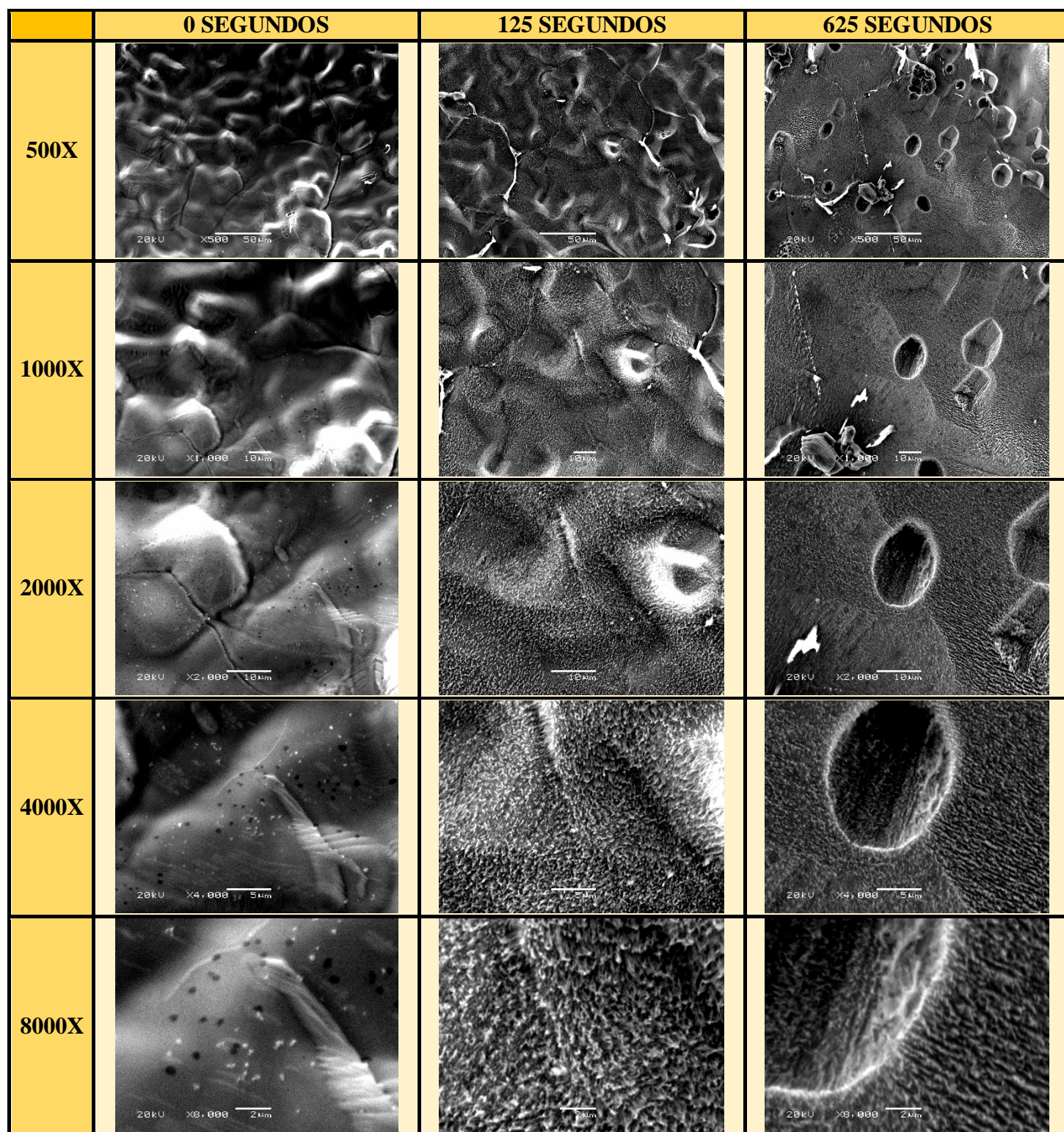
SUPERFICIE GENERAL Y PLANA

355-500 μm

	0 segundos	125 segundos	625 segundos
50X			
100X			
200X			
500X			
1000X			
2000X	NO SE APRECIAN DIFERENCIAS		
4000X	NO SE APRECIAN DIFERENCIAS		
8000X	NO SE APRECIAN DIFERENCIAS		

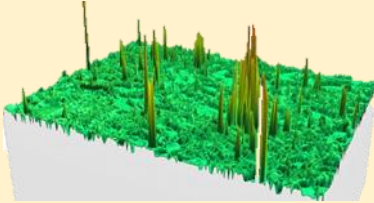
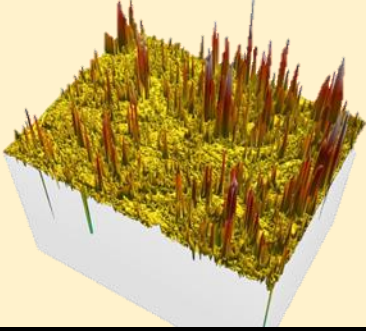
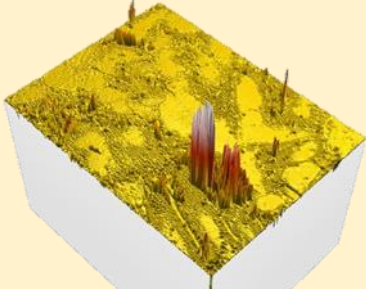
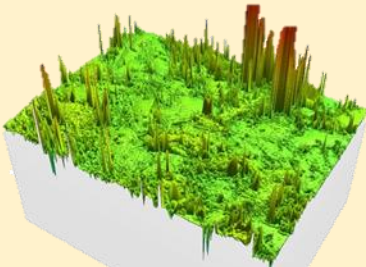
SUPERFICIE INTERNA DE LOS POROS

355-500 μm



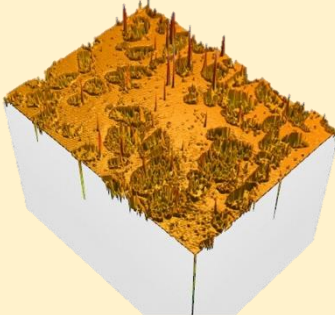
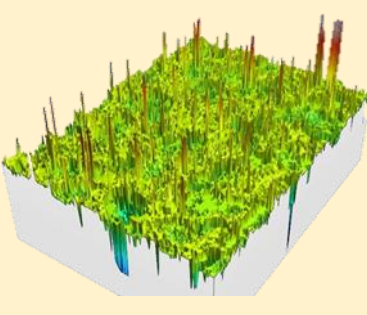
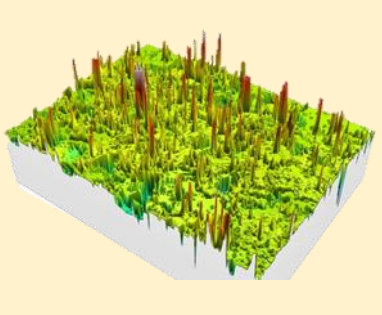
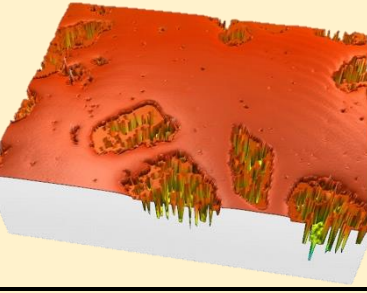
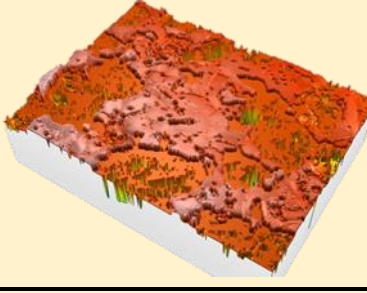
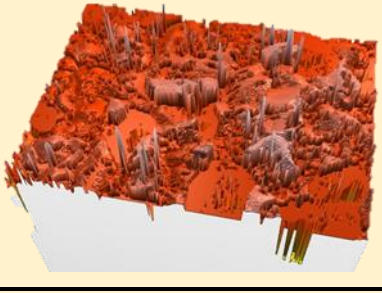
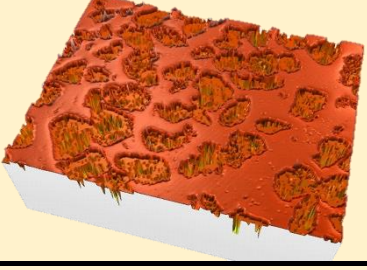
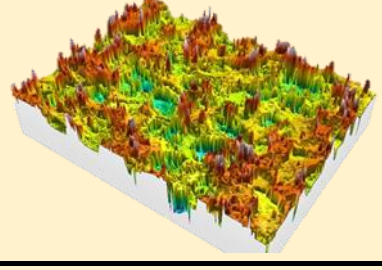
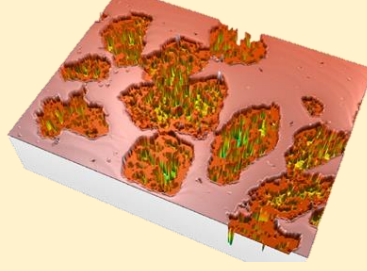
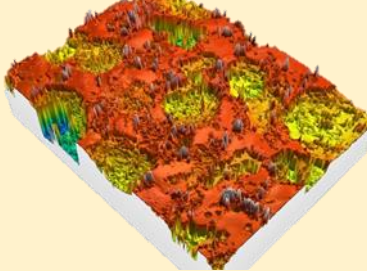
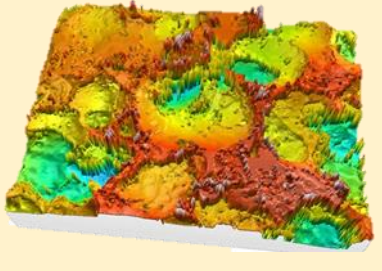
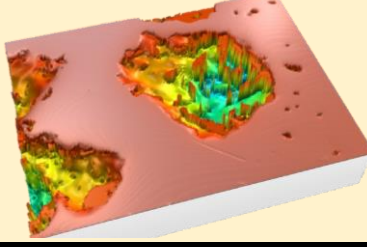
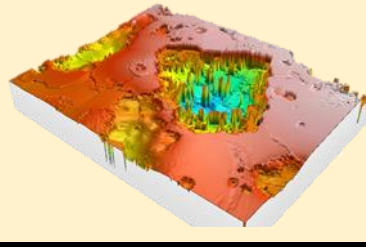
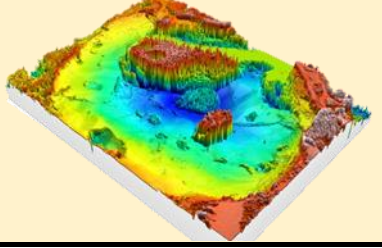
Anexo II: Imágenes 3D y rugosidades SensoMap

SUPERFICIE 3D SENSOMAP MACIZA

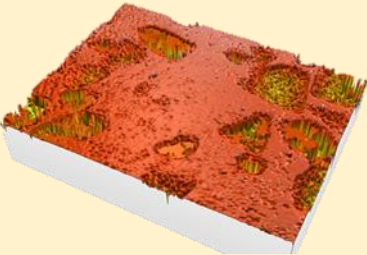
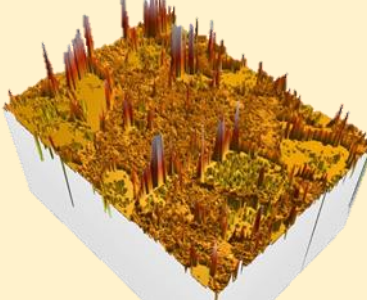
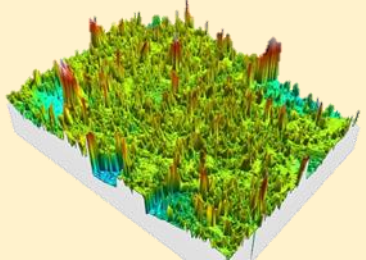
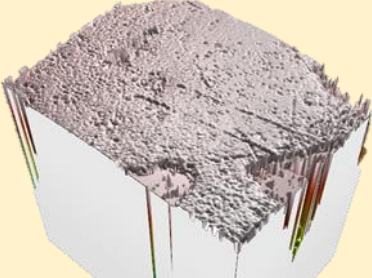
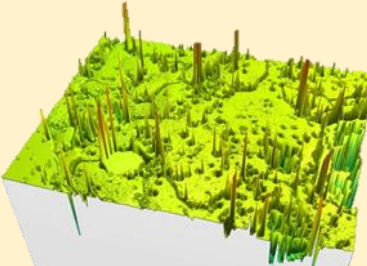
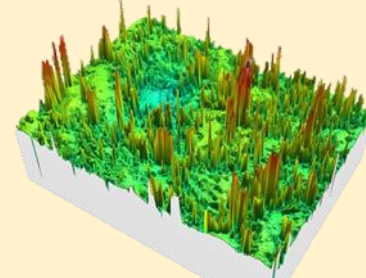
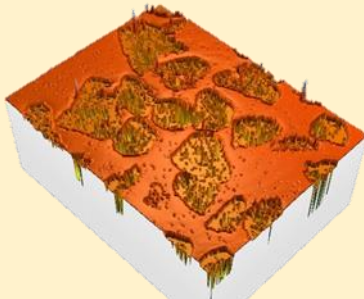
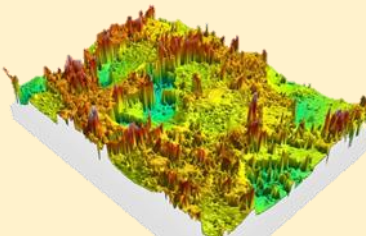
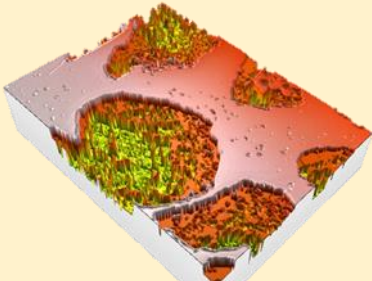
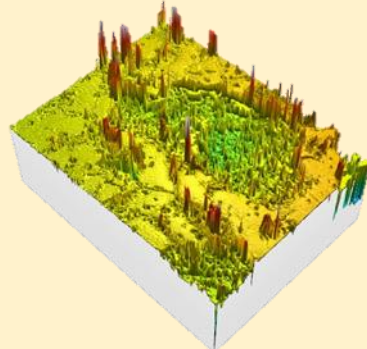
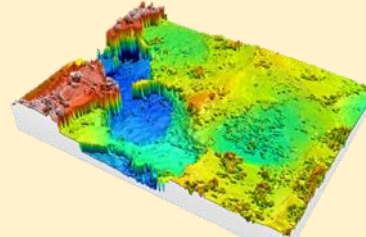
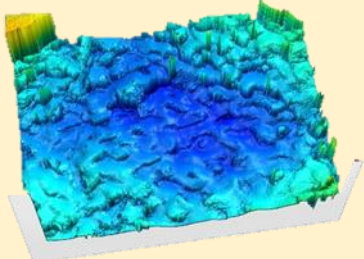
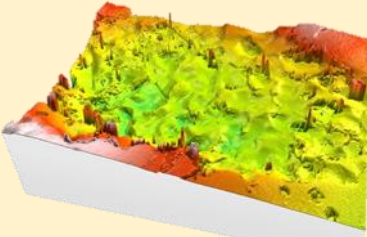
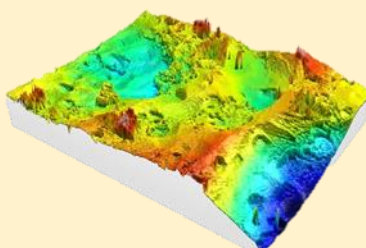
	125 SEGUNDOS	625 SEGUNDOS
Plana 10X		
Plana 20X		

SUPERFICIE 3D SENSOMAP

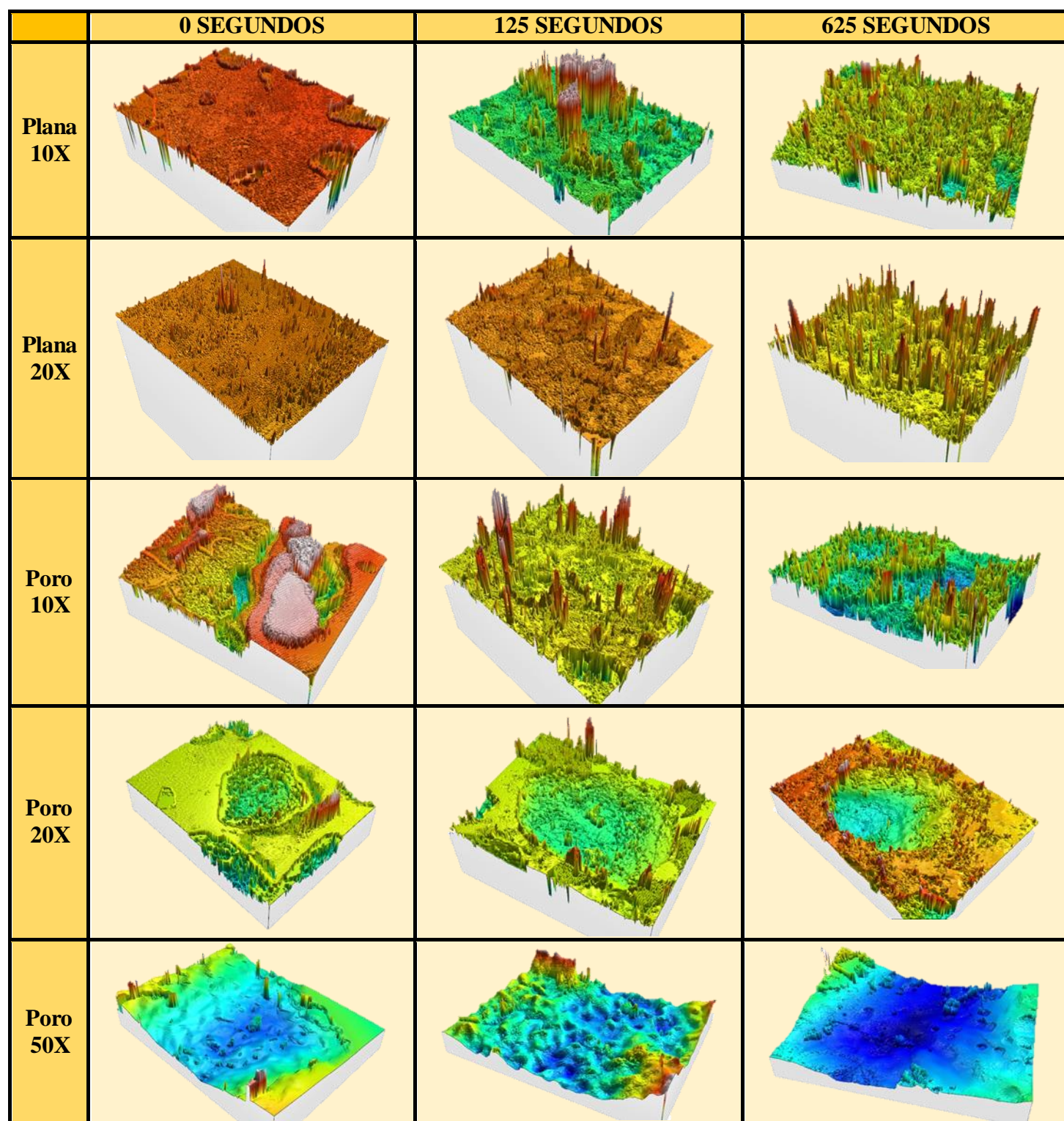
100-200 μm

	0 SEGUNDOS	125 SEGUNDOS	625 SEGUNDOS
Plana 10X			
Plana 20X			
Poro 10X		NO SE APRECIAN DIFERENCIAS	
Poro 20X			
Poro 50X			

SUPERFICIE 3D SENSOMAP
250-355 μm

	0 SEGUNDOS	125 SEGUNDOS	625 SEGUNDOS
Plana 10X			
Plana 20X			
Poro 10X		NO SE APRECIAN DIFERENCIAS	
Poro 20X			
Poro 50X			

SUPERFICIE 3D SENSOMAP
355-500 μm



Parámetros de las rugosidades SensoMap

Ti c.p.	Zona plana 10x			Zona plana 20x		
tiempo (s)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)
125	11,89	25,32	1175,45	4,36	15,23	808,43
625	16,57	40,51	961,31	5,05	12,86	411,24

100-200	Zona plana 10x			Zona plana 20x		
tiempo (s)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)
0	21,09	42,62	996,38	5,02	9,04	97,62
125	20,47	36,36	527,66	8,50	16,97	150,74
625	29,19	50,86	682,41	5,23	14,74	217,05

250-355	Zona plana 10x			Zona plana 20x		
tiempo (s)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)
0	17,78	30,31	234,33	3,40	8,77	147,17
125	28,82	62,73	901,59	5,98	12,25	231,96
625	51,74	80,98	920,97	10,36	17,24	295,06

355-500	Zona plana 10x			Zona plana 20x		
tiempo (s)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)
0	21,15	44,47	512,04	0,68	1,10	79,21
125	0,14	0,29	2,57	2,99	6,38	310,66
625	55,91	82,66	1121,05	9,53	15,79	413,27

100-200 μm	Zona porosa 10x			Zona porosa 20x			Zona porosa 50x		
tiempo (s)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)
0	13,43	24,20	286,49	23,95	26,24	133,45	8,00	10,90	69,46
125	20,47	36,36	527,66	35,29	37,78	205,87	13,06	17,11	94,76
625	58,14	76,85	592,74	44,30	55,03	356,13	27,71	34,38	165,06

100-200(área extraída)	Poro 20x			Poro 50x		
tiempo (s)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)
0	15,53	22,18	166,70	11,31	12,68	63,36
125	18,88	26,40	222,08	14,52	16,66	76,81
625	47,11	60,56	437,92	25,37	31,89	161,35

250-355 μm	Zona porosa 10x			Zona porosa 20x			Poro 50x		
tiempo (s)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)
0	21,55	37,52	512,50	28,43	32,03	179,11	9,59	14,34	177,16
125	28,82	62,73	901,59	19,20	25,35	395,12	9,67	12,46	114,66
625	97,35	122,77	1122,24	60,65	80,84	542,68	12,37	16,23	115,84

250-355 (área extraída)	Poro 20x		
tiempo (s)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)
0	30,83	40,07	274,19
125	18,25	28,14	395,12
625	71,74	98,86	558,31

355-500 μm	Zona porosa 10x			Poro 20x			Poro 50x		
tiempo (s)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)
0	0,48	0,64	3,86	20,85	27,13	353,24	10,97	13,39	125,21
125	0,09	0,17	2,48	31,46	39,69	513,82	4,47	5,88	43,37
625	66,73	88,50	973,66	42,23	51,78	345,15	13,09	15,90	160,34

355-500(área extraída)	Poro 20x		
tiempo (s)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)
0	26,68	36,03	485,19
125	39,55	49,53	852,49
625	47,18	55,90	430,18